



Croissance et caractérisation de chlorures et bromures monocristallins dopés par des ions de terres rares pour l'amplification optique dans l'infrarouge moyen

Alban Ferrier

► To cite this version:

Alban Ferrier. Croissance et caractérisation de chlorures et bromures monocristallins dopés par des ions de terres rares pour l'amplification optique dans l'infrarouge moyen. Matériaux. Université de Caen, 2007. Français. NNT: . tel-00350031

HAL Id: tel-00350031

<https://theses.hal.science/tel-00350031>

Submitted on 5 Jan 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE DE CAEN/BASSE-NORMANDIE

U.F.R. DES SCIENCES

ECOLE DOCTORALE S.I.M.E.M

THESE

présentée par

Mr Alban FERRIER

et soutenue

le 12 Décembre 2007

en vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN

Spécialité : Chimie des Matériaux

(Arrêté du 07 août 2006)

**Croissance et caractérisation de chlorures et bromures
monocristallins dopés par des ions de terres rares pour
l'amplification optique dans l'infrarouge moyen**

Membres du jury

Mme	Marie-France	Joubert	Directeur de Recherche au CNRS, Lyon	(rapporteur)
Mr	Gérard	Aka	Professeur des Universités, Paris	(rapporteur)
Mr	Bruno	Desruelle	Ingénieur DGA, Paris	
Mr	Richard	Moncorgé	Professeur des Universités, Caen	(Directeur de thèse)
Mr	Matias	Velázquez	Chargé de Recherche au CNRS, Caen	



UNIVERSITE DE CAEN/BASSE-NORMANDIE

U.F.R. DES SCIENCES

ECOLE DOCTORALE S.I.M.E.M

THESE

présentée par

Mr Alban FERRIER

et soutenue

le 12 Décembre 2007

en vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN

Spécialité : Chimie des Matériaux

(Arrêté du 07 août 2006)

**Croissance et caractérisation de chlorures et bromures
monocristallins dopés par des ions de terres rares pour
l'amplification optique dans l'infrarouge moyen**

Membres du jury

Mme	Marie-France	Joubert	Directeur de Recherche au CNRS, Lyon	(rapporteur)
Mr	Gérard	Aka	Professeur des Universités, Paris	(rapporteur)
Mr	Bruno	Desruelle	Ingénieur DGA, Paris	
Mr	Richard	Moncorgé	Professeur des Universités, Caen	(Directeur de thèse)
Mr	Matias	Velázquez	Chargé de Recherche au CNRS, Caen	

Ce travail est le fruit de trois années passées au sein du Centre Interdisciplinaire de Recherche sur les Ions et les Lasers (CIRIL), devenu depuis peu le Centre de recherche sur les Ions, les MATériaux et la Photonique (CIMAP). Je remercie le Directeur, monsieur Serge Bouffard, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de l'attention qu'il a témoignée à ces recherches.

Cette thèse a été rendu possible par le soutien financier de la Délégation Générale pour l'Armement (DGA) et du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). Je tiens donc à remercier ces deux institutions qui ont rendu ce travail possible.

Je tiens sincèrement à remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse, qui m'ont fait l'honneur d'y participer, à commencer par les rapporteurs Madame Marie France Joubert, Directrice de recherche au CNRS et Monsieur Gérard Aka, Professeur à l'ENSCP. Je remercie également monsieur Bruno Desruelle qui m'a fait l'honneur d'examiner ce travail de thèse.

Je remercie vivement le Professeur Richard Moncorgé, directeur de cette thèse, de m'avoir accueilli au sein de son équipe et de la confiance et l'autonomie qu'il m'a accordé tout au long cours de ces trois années. Je tiens également à le remercier vivement pour la relecture attentive de cette thèse et des articles.

Ce travail n'aurait certainement pas pu avoir lieu sans l'encadrement de Matias Velazquez. Je tiens à le remercier pour les discussions scientifiques que nous avons pu avoir ainsi que pour les nombreuses références bibliographiques, qu'il a pu me conseiller. Il m'aura ainsi sensibilisé à la modélisation de la croissance cristalline et m'aura démontré sans nul doute que cette dernière est bien plus qu'une simple cuisine.

Je tiens également associer à ces remerciements Monsieur Jean-Louis Doualan, chargé de recherche au CNRS, pour son aide plus que précieuse au niveau expérimental, notamment lors de recherches de signaux faibles dans le moyen infrarouge. De plus, les discussions que nous avons pu avoir ont toujours été extrêmement enrichissante et accompagnées de précieux conseils qui m'ont en général permis d'évoluer dans mes interprétations. Pour tout cela, je le remercie vivement.

J'ai eu l'immense privilège au cours de ces trois années de côtoyer le Professeur Jean Marjerie. Je le remercie de m'avoir expliqué avec patience et pédagogie la théorie du champ cristallin ainsi que le fonctionnement des différents programmes informatiques nécessaires à sa modélisation. Ces réunions informelles du lundi ou du vendredi resteront un moment fort de cette thèse et je reste en admiration devant sa passion et sa rigueur scientifique.

Ce travail de thèse n'aurait pas existé sans le développement de matériel de croissance cristalline et de montages de spectroscopie spécifiques à cette thématique. Je tiens donc à remercier particulièrement messieurs Florent Poree (merci pour tes nombreux cours de rattrapage en électronique), Philippe Leprince (Grace à toi je suis devenu un vrai bricol'boy) et Vivien Ménard (si le polissage t'ennuie un jour, tu peux

te reconvertir en sosie de Johnny!!!) pour leur aide respective en électronique, mécanique et polissage. Allez Philippe je l'écris noir sur blanc cette année je ferai la foulée des avec toi. Je tiens également à remercier Nicole Viargues, Marie Reydellet et Delphine Hasley, qui se sont succédées au poste de secrétaire du laboratoire pour leur gentillesse et leur efficacité concernant les aspects pratiques et administratifs de ce travail. Je suis aussi extrêmement reconnaissant à mesdames Michèle Jacquet et Mélanie Escudier, de l'Institut des NanoScience de Paris, qui m'ont fourni de précieux conseils pour le polissage de ces cristaux exotiques et qui ont poli et orienté certains des échantillons étudiés au cours de cette thèse.

J'exprime ma profonde gratitude aux personnes qui ont contribué à la bonne ambiance du laboratoire à commencer par les autres thésards, et en tout premier lieu, Loïc (avec lequel j'ai partagé bien plus qu'un bureau), Vincent (qui aura parfaitement joué son rôle de "thésard aîné" notamment lors du congrès de Wroclaw qui restera sans aucun doute l'un des moments forts de cette thèse) et Julie (qui tout au long de ces trois ans n'aura cessé de tenter de me convertir à la verveine!!!). Je tiens également à remercier les sportifs du labo, toujours prêts à faire un foot : Renaud (le super organisateur), Anas la grosse frappe (dans ces moments là, il ne vaut mieux pas être goal), Nicolas (je reste sur une victoire au tennis) et Luc. Enfin, je tiens à remercier mes amis squasheurs avec une mention spéciale pour mon sparring partner Mathieu et mon éternel vainqueur Patrice. Allez Mathieu ne désespère pas le temps joue pour nous et puis il te reste toujours la pêche ! Tous ces petits intermèdes sportifs auront souvent été pour moi de précieux moments. Enfin un grand merci à : Alain le philosophe (alors cet arbre, il fait du bruit ou pas, en tombant !), mon "parrain" Jean-Yves (merci pour ton écoute), Guillaume (le GIC et l'as des spectres de Brocken), Abdel (l'humoriste du labo), Célia (la rappeuse), Patrice (renommé récemment Igor), Stéphanie et dromi les inséparables, Hervé (allez soit sympa, donne moi un coin à palourde), Sylvain, François (ça veut dire quoi fongibilité asymétrique ? !) et à tout les stagiaires et autres chercheurs invités qui sont passés au laboratoire car l'ambiance agréable qui y règne aura sans aucun doute contribué au bon déroulement de ces trois années.

Cette thèse n'aurait jamais eu lieu sans la rencontre au cours de ma scolarité d'enseignants ou de chercheurs qui m'ont transmis leur passion pour la recherche. Parmi eux j'aimerais citer le Professeur Jean-François Lambert qui m'a initié à la chimie inorganique. Ce choix a par la suite été renforcé notamment lorsque j'ai eu la chance de côtoyer le Professeur Anne Bleuzen, qui m'aura sans nul doute transmis une part de son enthousiasme et de sa passion pour la recherche. Au cours de mon DEA j'ai eu la chance de travailler avec les siamois de l'ENSCP : Philippe Goldner et Olivier Guillot Noel qui m'ont, s'il en était besoin, conforté dans le choix d'effectuer une thèse en chimie inorganique et m'ont transmis leur passion pour la physique atomique.

Une pensée particulière à ma famille et mes amis. Merci de m'avoir supporté et soutenu tout au long de ces années. Pour finir un énorme merci à ma petite marmotte pour son soutien dans la dernière année et pour son aide dans la mise en forme du manuscrit lors du marathon que constitue la rédaction.

Table des matières

Introduction générale	10
 Chapitre I Élaboration de monocristaux de : KPb_2Cl_5, Tl_3PbX_5 ($\text{X} = \text{Cl}^-$ ou Br^-) purs et dopés Er^{3+} ou Pr^{3+}	21
Introduction	27
1 Synthèse des composés	28
1.1 Purification des matières premières : une étape indispensable pour l'obtention de monocristaux	28
1.2 Diagrammes d'Ellingham	32
1.3 Dispositif et protocole expérimental	38
2 Cristallogenèse par la méthode de Bridgman-Stockbarger	40
2.1 Principe de la méthode et appareillage	40
2.1.1 Principe	40
2.1.2 Description du four	41
2.2 Application aux halogénures de plomb	43
2.2.1 Diagrammes de phases	43
2.2.2 Particularité radiative de ces chlorures et bromures	44
3 Bilan et discussions des résultats de croissance obtenus	47
3.1 Rappel du protocole expérimental et des conditions de croissance . .	47
3.2 Cristaux élaborés	47
3.2.1 Facettes	49
3.2.2 Inclusions et bulles	51
3.2.3 Incorporation du dopant	52
4 Conclusion	60
 Chapitre II Transition de phase et propriétés physiques	65
1 Propriétés structurales	71
1.1 Caractérisation structurale des phases basse et haute température de KPb_2Cl_5	71
1.1.1 Généralités sur les composés de type AB_2X_5 (A : cation monovalent, B : Sn^{2+} , Pb^{2+} , X : Cl^- , Br^-)	71
1.1.2 Structure haute et basse température de KPb_2Cl_5	72

1.2	Tl_3PbBr_5	77
1.3	Tl_3PbCl_5	80
1.3.1	Structure basse température de Tl_3PbCl_5	80
1.3.2	Profils de réflexion (ω -scan) et figures de pôles	83
1.4	Bilan des mesures de diffraction des rayons X	85
2	Caractérisation thermodynamique des transitions de phase	87
2.1	Généralités	87
2.1.1	Quelques définitions et rappels sur les transitions de phases . .	87
2.1.2	Principe des mesures	90
2.2	KPb_2Cl_5	91
2.3	Tl_3PbBr_5	95
2.4	Tl_3PbCl_5	97
2.5	Bilan des mesures de calorimétrie	98
2.6	Transitions proche de l'équilibre ?	99
3	Conclusion sur les transitions de phase : Comparaison des données structurales et thermodynamiques	104
3.1	KPb_2Cl_5	104
3.2	Tl_3PbBr_5	109
3.3	Tl_3PbCl_5	109
4	Propriétés optiques	110
4.1	Spectroscopie de transmission	110
4.1.1	Domaine de transparence	110
4.1.2	Indice de réfraction	111
4.1.3	Impuretés	112
4.2	Spectroscopie Raman	114
4.3	Test de seconde harmonique sur poudres	115
4.3.1	Généralités	115
4.3.2	Etude des composés Tl_3PbX_5	118
4.4	Mesure de dureté	124
5	Microstructures	125
5.1	Généralités	125
5.2	KPb_2Cl_5	126
5.3	Tl_3PbBr_5	131
6	Bilan des propriétés des matériaux étudiés	132
7	Conclusion	136
 Chapitre III Propriétés optiques des ions de terres rares dans les solides		 143
1	Généralités	149

2	Niveaux d'énergie et champ cristallin	152
2.1	Hamiltonien de l'ion libre	152
2.2	Champ cristallin	154
2.3	Modèle de Morrison et Leavitt	157
3	Description et analyse des transitions optiques	159
3.1	Généralités	159
3.2	Formalisme de Judd-Ofelt	160
3.3	Procédure d'ajustement des données et détermination des paramètres de Judd-Ofelt	163
3.4	Détermination des sections efficaces d'émission par la méthode de "Réciprocité"	165
3.5	Détermination des sections efficaces d'émission par la méthode de "Fuchtbauer-Ladenburg"	167
3.6	Couplage électron-phonon et transitions non radiatives	168
3.6.1	Loi du gap	168
3.6.2	Approche de Pukhov et de Malkin	172
4	Conclusion	174

Chapitre IV Propriétés spectroscopiques des cristaux de KPb_2Cl_5 et Tl_3PbBr_5 dopés Er^{3+} 179

	Introduction	185
1	Spectroscopie d'absorption et analyse de Judd-Ofelt	186
2	Spectres d'émission et dynamiques de fluorescence	195
2.1	Dispositif d'émission et résultats expérimentaux	195
2.1.1	Dispositif d'enregistrement et temps de vie mesurés	197
2.2	Sites d'insertion et niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+}	199
2.2.1	Nature du site d'insertion de la terre rare dans la matrice KPb_2Cl_5	199
2.2.2	Spectroscopie basse température de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Er}^{3+}$	201
2.2.3	Calculs et paramètres de champ cristallin pour $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Er}^{3+}$	202
2.3	Nature du site d'insertion de la terre rare dans la matrice Tl_3PbBr_5	205
2.3.1	Spectres de fluorescence basse température de $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5 : \text{Er}^{3+}$	206
2.3.2	Calculs et paramètres de champ cristallin pour $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5 : \text{Er}^{3+}$	207
3	Conclusion	208

Chapitre V Mécanismes de conversion infrarouge/visible et paramètres associés dans KPb_2Cl_5 et Tl_3PbBr_5 dopés Er^{3+} 211

1	Présentation générale des phénomènes	218
1.1	Absorptions dans les états excités des ions	218
1.2	Transferts d'énergie par up-conversion	219

1.3	Identification des processus aboutissant à une luminescence antistokes	222
1.3.1	Spectroscopie d'excitation	222
1.3.2	Dynamiques de fluorescence	222
1.3.3	Conclusion	224
2	Fluorescences antistokes et paramètres associés dans $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$	225
2.1	Spectroscopie d'excitation à température ambiante	226
2.2	Excitation/émission basse température	227
2.3	Dynamiques de fluorescence	229
2.4	Calibration des spectres en unité de section efficace	234
2.4.1	Absorption dans l'état excité autour de la longueur d'onde de pompage	234
2.4.2	Absorption dans l'état excité à d'autres longueurs d'onde que la longueur d'onde de pompage	238
2.5	Détermination des microparamètres de transferts d'énergie	238
2.6	Discussion et comparaison avec les travaux antérieurs	240
3	Fluorescences antistokes et paramètres associés dans $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Er}^{3+}$	242
3.1	Spectroscopie à température ambiante	242
3.2	Emission/excitation basse température	244
3.3	Dynamiques des processus antistokes	246
3.4	Sections efficaces d'absorption dans l'état excité	248
4	Pertes par "up-conversion" et modélisation du système laser $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ à 4,5 μm	250
4.1	Influence de la concentration en ion Er^{3+}	251
4.2	Influence du profil de l'impulsion d'excitation	252
4.3	Bilan sur les mécanismes de transfert d'énergie	253
4.4	Section efficace de gain et taux d'inversion	254
4.5	Modélisation du système laser	256
4.6	Influence de la durée du pompage optique	260
4.7	Influence du dépeuplement du niveau terminal par un second laser	263
5	Conclusion	267
Chapitre VI Spectroscopie de l'ion Pr^{3+} dans les cristaux de KPb_2Cl_5, Tl_3PbBr_5 et CsCdBr_3		271
Introduction et problématique		277
1	Caractéristiques spectroscopiques des matériaux	279
1.1	Niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+}	280
1.2	Détermination des sections efficaces d'absorption	281
1.3	Analyse de Judd-Ofelt appliquée à l'ion Pr^{3+} dans les chlorures et bromures	284
1.3.1	Exploitation des résultats pour le système $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$	287

1.3.2	Exploitation des résultats pour le système $\text{CsCdBr}_3 : \text{Pr}^{3+}$. .	290
1.3.3	Bilan de l'analyse de Judd-Ofelt	293
2	Propriétés de luminescence	294
2.1	Luminescence infrarouge $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_4$	294
2.2	Luminescence infrarouge issue des multiplets ($^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$)	298
2.3	Luminescence visible	299
2.4	Dynamiques de fluorescence	301
3	Conclusion	306
	Conclusion générale	310

Introduction générale

Malgré le grand nombre de sources lasers actuellement disponibles sur le marché, certaines applications requièrent des spécificités très particulières, notamment pour les applications militaires et aéronautiques qui nécessitent des systèmes compacts, stables, robustes et présentant des rendements de conversion de la puissance électrique en puissance optique élevés.

Dans le domaine de l'infrarouge moyen, il existe actuellement peu de sources satisfaisant ces conditions. Ce domaine de longueurs d'onde est pourtant crucial, puisqu'il coïncide avec une fenêtre de transparence élevée de l'atmosphère (figure 1) en particulier entre 3-5 μm d'une part, et 8-14 μm d'autre part. Cette transparence élevée est mise à profit pour de nombreux champs d'applications recouvrant le domaine civil [1] (contrôle de pollution atmosphérique, LIDAR) mais surtout le domaine militaire (contre mesure, radar laser).

Actuellement, les sources lasers les plus utilisées couvrant ces deux gammes de longueurs d'ondes sont les lasers à gaz (CO_2 , HF/DF) et les systèmes basés sur l'optique non linéaire [2]. Ces deux types de sources permettant l'obtention de puissances importantes sont en revanche d'un emploi contraignant et présentent des rendements modérés.

La conception de nouvelles sources lasers couvrant l'infrarouge moyen représente donc un enjeu technologique majeur. C'est pourquoi plusieurs études sont actuellement financées par la Délégation Générale pour l'Armement (DGA) ¹. Ce travail est l'une d'entre elles.

Parmi les alternatives envisagées, deux solutions apparaissent comme particulièrement prometteuses. Il s'agit :

- des lasers à semi-conducteurs : lasers à cascade quantique et à puits quantiques [3] ;
- des lasers à solides ou à fibres [4], [5], [6] [7] ;

Ces deux approches apparaissent complémentaires l'une de l'autre. En effet, les lasers à base de semi-conducteurs sont compacts et présentent des rendements de conversion électriques/optique inégalés. De plus cette technologie est déjà bien maîtrisée puisque des lasers à cascade quantique émettant entre 3 et 4 μm sont déjà commercialisés². Ces lasers ne peuvent cependant pas être utilisés pour certaines ap-

¹Politique et Objectifs Scientifique (POS) 2005 et 2006 disponible en ligne sur le site de la DGA.

²www.laser2000.fr

plications, en particulier celles qui nécessitent une bonne qualité de faisceau et/ou des puissances crêtes importantes.

En revanche, les lasers à base de matériaux (monocristallin ou vitreux) dopés par des espèces optiquement actives sont bien adaptés au fonctionnement en régime impulsionnel. Leur utilisation présente en outre les avantages suivants :

- ils sont utilisables à la température ambiante, compacts et d’une durée de vie quasiment illimitée ;
- les temps de vie des niveaux émetteurs s’avèrent suffisamment longs pour permettre un stockage de l’énergie et un fonctionnement en régime déclenché.

Tous les types de matériaux solides ne peuvent cependant pas être utilisés. En effet, pour éviter l’extinction de la fluorescence des transitions couvrant l’infrarouge moyen, il est impératif d’utiliser des matrices hôtes ayant des énergies de phonons faibles. Ces matrices doivent, par ailleurs, posséder des propriétés optiques, thermomécaniques (transparence, conductivité thermique, module Young, dilatation thermique) et chimiques (hygroscopicité, insertion possible d’un dopant, faible réactivité de la matrice) compatible avec la réalisation d’un laser. De ce point de vue, les cristaux de chlorures, bromures et sulfures semblent être de bons candidats pour la conception de ce type de laser. Tous ces aspects justifient l’effort important actuellement consacré à la recherche et au développement de nouveaux matériaux remplissant ces critères exigeants. Dans ce travail, nous nous sommes limités à l’étude des cristaux chlorures et bromures. Notons cependant qu’une solution fibrée basée sur des verres chalcogénures est aussi étudiée en collaboration à Rennes³ et à Caen [6].

Enfin, il est important de noter que deux grandes familles d’ions optiquement actifs peuvent être utilisées. Il s’agit des métaux de transition (principalement Cr^{2+} et Fe^{2+}) et des ions de terre rare. Si les métaux de transitions présentent l’avantage de pouvoir aboutir à des systèmes laser accordables [8], ils souffrent de l’inconvénient de fonctionner difficilement à température ambiante. En revanche, les ions de terres rares permettent, comme nous allons le voir dans la prochaine partie, un fonctionnement à température ambiante.

Nous allons maintenant présenter quelques résultats lasers obtenus avec ce type de matériaux.

³Laboratoire des verres et céramiques

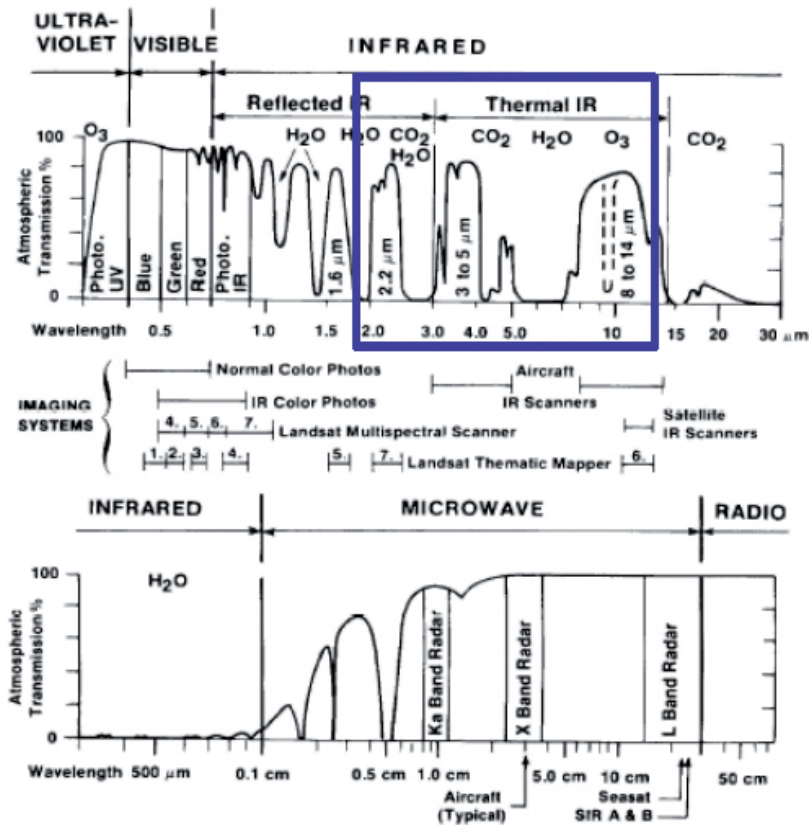


Figure 1 – Transmission atmosphérique.

Exemple des systèmes lasers solides dopés par des ions de terre rare fonctionnant dans l'infrarouge moyen

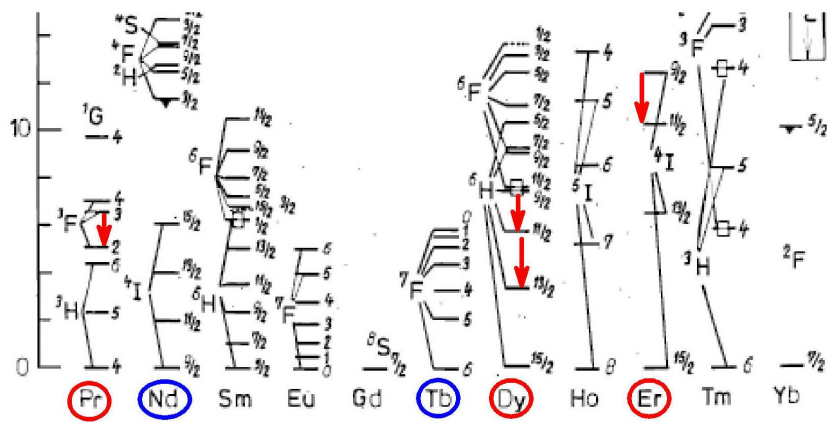


Figure 2 – Positionnement en énergie des multiplets $4f^N$ des ions de terres. Les transitions ayant déjà conduit à une émission laser sont indiquées par des flèches rouges. Les cercles bleus indiquent quant à eux les ions prometteurs n'ayant pas encore permis de telles émissions.

Les ions de terres rares trivalents présentent une structure électronique peu influencée par la matrice cristalline dans laquelle ils sont incorporés. Cette structure électronique étant connue pour tous les ions de terres rares, il est alors aisé d'identifier les transitions pouvant conduire à une émission laser dans l'infrarouge moyen. Sur la figure 2, les ions de terres rares ayant déjà conduit à une émission laser au delà de $4,2 \mu\text{m}$ sont entourés en rouge tandis que les cercles bleu indiquent les ions de terres rare prometteurs étudiés parallèlement. Par ailleurs, la position en énergie de ces différents multiplets, nous indique qu'il est possible d'espérer faire fonctionner des systèmes lasers basés sur des ions de terres rares au delà de $8 \mu\text{m}$ (Tb^{3+}) [9]. Pour tenter d'évaluer le potentiel de ces différentes transitions de nombreuses études spectroscopiques ont été réalisées. Nous ne les détaillerons pas ici et nous nous limiterons à la description des systèmes ayant déjà conduit à une oscillation laser.

Systèmes basés sur l'ion Pr^{3+}

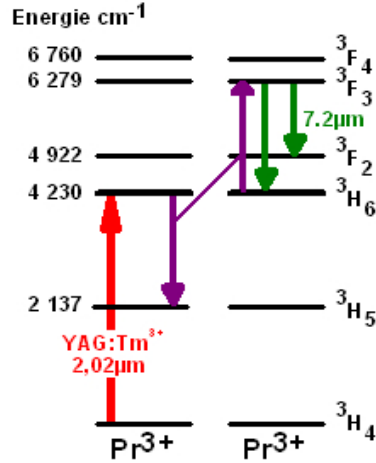


Figure 3 – Niveaux d'énergie mis en jeu et schéma de pompage optique considéré pour l'obtention d'émissions laser autour de 5 et $7.2 \mu\text{m}$ avec l'ion Pr^{3+} .

La matrice de trichlorure de Lanthane (LaCl_3) dopée par l'ion Pr^{3+} peut générer plusieurs émissions laser couvrant l'infrarouge moyen. Bowman et al. ont ainsi réalisé un laser impulsionnel, avec une émission centrée à $7.2 \mu\text{m}$, présentant un rendement de conversion en puissance absorbée de 2.3 % à 300 K et de 15% à 150 K [4]. Auparavant, le même schéma de pompage avait permis l'obtention d'émissions laser centrées à $1.6 \mu\text{m}$ à 300 K et à $5.2 \mu\text{m}$ à 130 K avec un rendement de conversion en puissance absorbée de 23% [5]. Ces différentes transitions laser ainsi que leur schéma de pompage sont représentés sur la figure 3. Le schéma de pompage utilisé dans ce système est original puisqu'il utilise un transfert d'énergie dit à "upconversion" résultant du couplage électrostatique entre les ions terres rares insérés dans la matrice.

Par ailleurs, le mode laser actif présente une dépendance en température. En effet, à 150 K la seule transition laser observée est centrée à $7.244 \mu\text{m}$ tandis qu'à 300 K deux transitions laser apparaissent à 7.141 et $7.152 \mu\text{m}$. Cette variation s'explique par

la différence de population thermique des différents sous niveaux Stark du multiplet 3F_3 . L'éclatement de l'ensemble de ces différents sous niveaux Stark laisse supposer qu'une émission laser pourrait être obtenue dans la gamme $6.92\ \mu\text{m}$ à $7.50\ \mu\text{m}$, cependant aucun essai d'accordabilité n'a, à notre connaissance, été réalisé pour confirmer cette hypothèse. Le seuil laser dépend linéairement de la température puisqu'il varie de 4 mJ à 0°C à 6.5 mJ à 50°C (pour la configuration optimale à $7.14\ \mu\text{m}$). Cette variation de seuil s'explique par la thermalisation des multiplets [3F_3 et 3F_2] et des multiplets [3H_6 , 3F_2].

Ce travail pionnier réalisé par le Naval Research Laboratory est historique car il établit la faisabilité d'un laser tout solide couvrant l'infrarouge moyen. Cependant, un certain nombre d'interrogations demeurent. L'une d'entre elle, est la forte augmentation du seuil laser de l'émission centrée à $5.2\ \mu\text{m}$ (${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$) avec la température. En effet, ce seuil passe de 2 mJ à 130 K à 15 mJ à 250 K. Cette variation est d'autant plus intrigante que l'augmentation de la température devrait favoriser l'émission à $5.2\ \mu\text{m}$ au détriment de celle à $7.2\ \mu\text{m}$. De plus, aucune tentative de pompage direct dans le multiplet 3F_2 à l'aide d'un laser Er^{3+} émettant à $1.54\ \mu\text{m}$ ne semble avoir été entreprise, alors que la position des niveaux du Pr^{3+} laisse espérer un comportement analogue à un laser 4 niveaux.

Enfin, il est important de noter, que la grande hygroscopicité de ce composé s'accompagne de complications expérimentales importantes. C'est pourquoi une recherche active de matériaux non hygroscopiques a été entreprise.

Systèmes basés sur l'ion Dy^{3+}

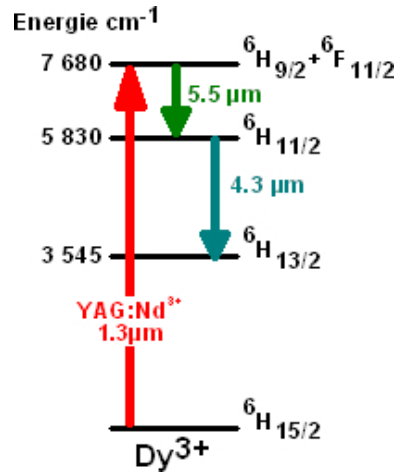


Figure 4 – Niveaux d'énergie mis en jeu et schéma de pompage optique considéré pour l'obtention d'émissions laser autour de 4.3 et $5.5\ \mu\text{m}$ avec l'ion Dy^{3+} .

L'utilisation de l'ion Dy^{3+} apparaît très prometteuse pour l'obtention d'un laser quatre niveaux émettant à $4.3\ \mu\text{m}$ [${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$]. En effet, une analyse de Judd Ofelt prévoit un rendement quantique d'émission de 73%, un rapport de branchement de 7% et une section efficace d'émission stimulée de $0.7 \cdot 10^{-20}\ \text{cm}^2$. L'intérêt de ce

système est en outre renforcé par la possibilité de le pomper à $1,3 \mu\text{m}$ avec un laser YAG :Nd³⁺.

Une équipe du Lawrence Livermore National Laboratory a testé avec succès ce schéma laser avec le chalcogénure CaGa_2S_4 [10]. L'émission laser obtenue, centrée à $4.31 \mu\text{m}$, présente un rendement de conversion en puissance absorbé de 1.6 %, inférieur d'un facteur dix au rendement théorique calculé par un modèle simplifié, prédisant pourtant correctement les énergies de seuil. Cet écart entre théorie et expérience pourrait être induit par le phénomène de transfert par relaxation croisée assistée de phonons [11] :

$$({}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}), {}^6H_{15/2} + 600\text{cm}^{-1} \rightarrow ({}^6H_{13/2}, {}^6H_{13/2})$$

Ce processus de relaxation est extrêmement défavorable pour l'émission laser puisque le système se retrouve piégé dans le multiplet terminal de la transition laser ${}^6H_{13/2}$. De plus, le temps de vie important de ce multiplet (11 ms) risque d'aboutir à une auto-termination de l'effet laser. Ce mécanisme de transfert par relaxation croisée peut donc être la cause du désaccord entre la théorie et l'expérience. Une autre hypothèse pouvant expliquer le mauvais rendement de conversion, repose sur l'incertitude de la qualité cristalline. En effet, la croissance cristalline de ce composé s'avère délicate. Il est d'ailleurs intéressant de noter qu'aucune information sur la qualité cristalline (contraintes, mâcles, défauts) ni de photographie n'ont à notre connaissance été publiées.

Récemment, une émission laser centrée à $5.5 \mu\text{m}$ ($({}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}) \rightarrow {}^6H_{11/2}$) a été obtenue avec le système $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Dy}^{3+}$ par une équipe russe du Fiber Optics Center de Moscou [12]. Ce système est lui aussi basé sur un pompage autour de $1.3 \mu\text{m}$ par un laser YAG :Nd³⁺. Comme pour les autres systèmes déjà mentionnés, un fonctionnement en régime relaxé a été observé. Le rendement de ce laser est faible, inférieur au pourcent. Ce rendement devrait en principe être perfectible en optimisant la qualité cristalline et le dispositif expérimental ⁴.

Les deux systèmes que nous venons de décrire jusqu'à présent sont tous deux pompés par un laser solide. Il faut donc envisager un dispositif sur deux étages comprenant :

- une première cavité laser de pompage basée sur un laser à solide pompé par des diodes ou une lampe flash ;
- une seconde cavité laser permettant l'obtention de l'émission infrarouge.

Comme nous allons le présenter cette limitation peut être levée en utilisant un système basé sur l'ion Er^{3+} .

⁴les auteurs soulignent le fait qu'il s'agit d'une démonstration de faisabilité. En effet, il apparaît explicitement dans leur article qu'il s'agit de premiers tests, effectués sur des échantillons non orientés de qualité cristalline médiocre (présence de centres diffusants).

Systèmes basés sur l'ion Er^{3+}

Ce système est basé sur le cristal KPb_2Cl_5 dopé par l'ion Er^{3+} . Il est important de noter que cette matrice, non hygroscopique, peut être manipulée et stockée sans précaution particulière vis à vis de l'atmosphère environnante. Le potentiel important de ce matériau a très rapidement entraîné un grand nombre d'études spectroscopiques qui ont abouti à la réalisation de prototypes lasers dans le cas de l'ion Nd^{3+} ($1.06 \mu\text{m}$) [13] de l'ion Dy^{3+} ($2.43 \mu\text{m}$) [11] et de l'ion Er^{3+} ($1.7 \mu\text{m}$ et $4.5 \mu\text{m}$) [14]. Nous ne décrivons ici que les résultats obtenus avec l'ion Er^{3+} [14].

L'intérêt du travail effectué réside d'une part dans la démonstration d'un nouveau schéma laser basé sur l'erbium et d'autre part dans la grande compacité de la cavité (figure 6) [14]. En effet, le cristal est positionné au centre d'une cavité plan concave longue de 8 mm et pompé par une diode laser de forte brillance (19 W) fonctionnant en régime quasi continu. L'utilisation de cette dernière est rendu nécessaire car seulement 4 % de la pompe est absorbée. Les raisons invoquées pour expliquer cette absorption modérée sont :

- la faible longueur du cristal (6 mm) ;
- la faible densité d'ion erbium ;
- la valeur modérée de la section efficace d'absorption.

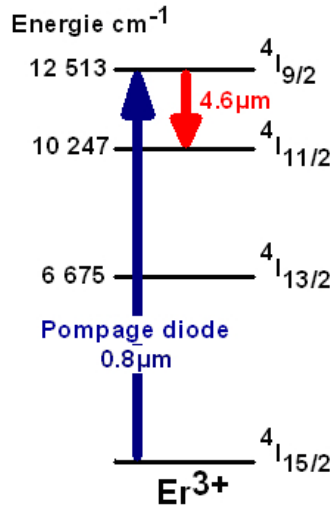


Figure 5 – Niveaux d'énergie mis en jeu et schéma de pompage optique considéré pour l'obtention d'une émission laser autour de $4.5 \mu\text{m}$ avec l'ion Er^{3+} .

Ce prototype laser a permis la génération d'impulsions laser centrées à la longueur d'onde de $4.53 \mu\text{m}$ avec un rendement de 7.6%. L'analyse du mode transverse de ce faisceau a par ailleurs, montré qu'il était proche de la limite de diffraction laissant espérer une brillance élevée. Lorsque le facteur de qualité de la cavité augmente, le faisceau laser devient accordable dans l'intervalle $4.42\text{-}4.70 \mu\text{m}$. Cette étude a aussi révélé la très bonne résistance au flux du cristal puisque ce dernier a fonctionné sans

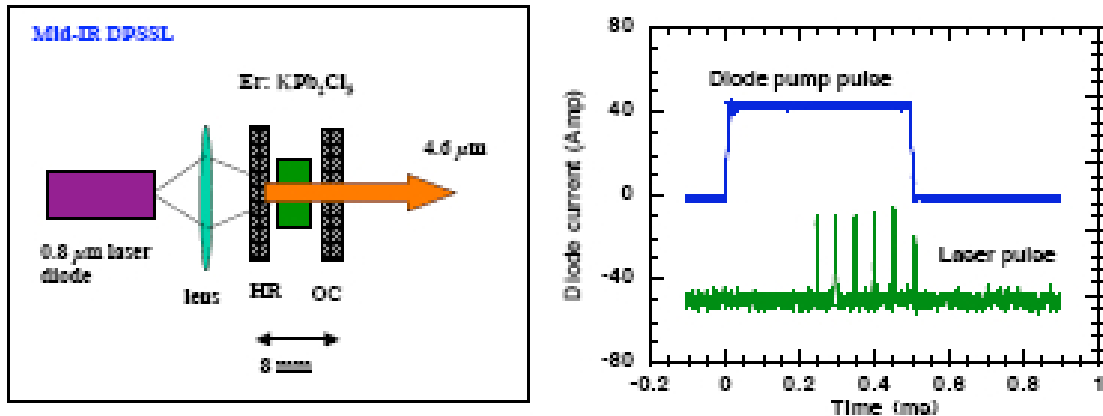


Figure 6 – Schéma de la cavité utilisée et impulsions laser obtenues [14].

aucun refroidissement à une fréquence de répétition de 50Hz.

Bilan sur les lasers déjà existants

Au vu de ces résultats antérieurs, il apparaît désormais évident que les lasers solides dopés par des ions de terres rares sont des systèmes viables. Leur utilisation semble cependant limitée aux applications nécessitant des puissances crêtes importantes, puisqu'à ce jour seuls des fonctionnements en régime relaxé ont été observés. En outre, ces systèmes présentent pour la plupart des rendements modestes, inférieurs aux rendements théoriques attendus ce qui est souvent attribué à une mauvaise qualité cristalline. En effet, comme nous le verrons dans ce manuscrit ces différentes transitions laser présentent pour la plupart des faibles gains. Pour obtenir un fonctionnement laser efficace, il apparaît donc primordial de contrôler les pertes intracavités. Si ce contrôle peut être effectué de manière efficace sur les paramètres géométriques de la cavité (en jouant principalement sur sa longueur et la transmission du miroir de sortie), il n'en est pas de même pour les pertes induites par le cristal (variation d'indice, inhomogénéités, effets thermiques...). Le développement de ce type de laser passe donc nécessairement par une amélioration de la qualité cristalline. Une partie importante de cette thèse est d'ailleurs dédiée à cette tâche.

Il convient enfin d'ajouter qu'un certain nombre de travaux porte sur le développement de fibres dopées "exotiques" (simples et doubles coeurs) formées à partir de verres chalcogénures [15], mais aussi par extrusion de cristaux AgCl-AgBr[16]. Les résultats obtenus sur ces dispositifs sont prometteurs mais n'ont pu aboutir à notre connaissance à des oscillations laser au delà de $2\mu\text{m}$ [17].

Organisation de ce mémoire

Le travail réalisé au cours de cette thèse se situe à la frontière de la chimie des matériaux et de l'optique.

En effet, dans un premier temps il a été nécessaire de développer un protocole expérimental permettant l'élaboration de cristaux chlorures et bromures de très haute pureté. Comme nous le verrons dans les deux premiers chapitres, cette optimisation du processus de croissance s'est basée sur des données thermodynamiques mais aussi sur des calculs numériques réalisés par M. Velázquez. Par ailleurs, des mesures optiques, calorimétriques et de diffraction des rayons X ont été entreprises sur nos différents cristaux. Ces mesures présentées dans le chapitre 2 nous ont permis de déterminer les différentes propriétés physiques et structurales de ces matrices, et dans le cas de KPb_2Cl_5 de conclure sur les affirmations contradictoires de la littérature.

Une fois les cristaux élaborés, une analyse spectroscopique approfondie a été réalisée. C'est pourquoi, nous rappellerons dans le chapitre 3 les principales propriétés optiques des ions de terres rares, ainsi que les différentes méthodes permettant de remonter aux grandeurs spectroscopiques de base. Dans ce chapitre un soin tout particulier a été apporté à la description des approximations et des incertitudes existant dans chacune des méthodes utilisées dans ce mémoire.

Dans le quatrième chapitre nous décrirons les propriétés spectroscopiques de l'ion Er^{3+} inséré dans une matrice chlorure ou une matrice bromure. Nous verrons ainsi que l'ion Er^{3+} présente alors des propriétés avantageuses comme une bande d'absorption large bien adaptée au pompage diode.

Le chapitre suivant, toujours dédié à l'étude des matrices KPb_2Cl_5 et Tl_3PbBr_5 dopées Er^{3+} est centré sur l'étude des transferts d'énergie. En effet, les longs temps de vie de cet ion de terre rare apparaissent particulièrement favorables aux processus d'up-conversion : transfert d'énergie et/ou absorption dans les états excités. Nous avons alors souhaité estimer les pertes provoquées par ces deux types de mécanismes. Pour cela, les sections efficaces d'absorption dans les états excités ont été déterminées. Ces différentes sections efficaces ont ensuite été mises à profit pour la détermination des microparamètres de transfert. Enfin, notons qu'une modélisation simple, basée sur les équations de population, a été réalisée pour décrire le système laser $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$.

Nous présenterons dans le dernier chapitre les résultats obtenus sur des cristaux de chlorures et de bromures dopés cette fois par l'ion Pr^{3+} . Nous verrons ainsi que deux systèmes apparaissent intéressants en vue d'une émission laser centrée autour de $5\mu\text{m}$.

Bibliographie

- [1] C. Fabre et J.P. Pocholle " les lasers et leurs applications scientifiques et médicales" EDP Sciences (2002)
- [2] Journée Scientifiques de l'ONERA 2007 " Sources Optiques paramétriques pour l'infrarouge" et en particulier :
 - a) E. Ebrahimzadeh "Infrared optical parametric oscillators : Current and future perspective"
 - b) M. Lefèvre " Modes de fonctionnement spécifiques aux oscillateurs paramétriques optiques"
 - c) W. Chen " Difference-frequency generation based laser-sources in the mid infrared : Materials, Phase matching, DFG and Applications"toutes ces présentations sont disponibles en lignes sur le site de www.onera.fr
- [3] a) R. Teissier, P. Christol A. Joullié " Nouveaux lasers à semiconducteurs pour l'infrarouge moyen", Image de la physique (2005) p 179
b) A. Joullié, P. Christol "Mid infrared 2-5 μ heterojunction laser diodes" chapitre 1 du livre "Solid-State Mid-Infrared Laser Sources, " editeur I. T. Sorokina and K. L. Vodopyanov, Springer (2003)
c) D. Hofstetter et J. Faist " High performance quantum cascade lasers and their application"" chapitre 2 du livre "Solid-State Mid-Infrared Laser" editeur I. T. Sorokina and K. L. Vodopyanov Springer (2003),
d) W.W. Bewley, C.L. Canedy, M. Kim , C.S. Kim, J.A. Nolde, J. R. Lindle, I. Vurgaftman, J. R. Meyer " Interband cascade laser operating to 269K at $\lambda=4,05\mu\text{m}$ " Electr. letters 43 (2007) sous presse
e) A. Mohan, A. Witmann, A. Hugi, S. Blaser, M. Giovannini, J. Faist " Room temperature continuous-wave operation of an external-cavity quantum cascade laser" Opt. Letters 32 (2007) p 2792
- [4] S.R. Bowman, L. B. Shaw, B.J. Feldman, J. Ganem "A 7 μm Praseodymium-Based Solid State Laser", IEEE J. Quant. Electr. 32 (1996)p 6
- [5] S.R. Bowman, J. Ganem, B.J. Feldman, A.W. Kueny "Infrared Laser Characteristics of Praseodymium-doped Lanthanum Trichloride" in IEEE Journal of Quantum Electronics" IEEE J. Quant. Electr. 30 (1994) p 2925
- [6] a) V. Moizan, V. Nazabal " Etude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures" Bulletin POLOQ-2006
b) V. Moizan, V. Nazabal, P Houizot, J. Troles, J.L. Adam, F. Smektala, J.L. Doualan, R. Moncorgé, J.P. Cariou " Mid-Infrared laser fiber : Er^{3+} -doped chalcogenide glasses" SPIE publication en cours
- [7] a) M.P. Pollnau et S.D. Stuart " Mid-Infrared Fiber Lasers" chapitre 7 du livre "Solid-State Mid-Infrared Laser" editeur I. T. Sorokina and K. L. Vodopyanov, Springer (2003)

- b) I.T. Sorokina "Cristalline Mid-Infrared Lasers" chapitre 8 du livre "Solid-State Mid-Infrared Laser" editeur I. T. Sorokina and K. L. Vodopyanov, Springer (2003)
- [8] S.B.Mirov, V.V.Fedorov "3.9-4.8 μm Gain-Switched Lasing of Fe :ZnSe at Room Temperature" présentation lors de la conférence "Mid-Infrared Coherent Sources" Barcelone (MICS 2005)
- [9] K. Rademacker, W. F. Krupke, R.H. Page, S.A. Payne, K. Petermann, G. Huber, A.P. Yelisseyev, L.I. Isaenko, U.N. Roy, A. Burger, K.C. Mandal, K. Nitsch "Optical properties of Nd^{3+} and Tb^{3+} doped KPb_2Br_5 and RbPb_2Br_5 with low phonon non radiative decay" JOSA B 21 (2004) p 2 117
- [10] a) M.C.Nostrand, H.R. Page, S.A. Payne, W. F. Krupke, P.G. Schunemann "Room Temperature laser action in CaGa_2S_4 " Opt. Letters 24 (1999) p 1215
b) M.C. Nostrand, H.R. Page, S.A. Payne, W. F. Krupke, P.G. Schunemann "Laser demonstration of rare earth ions in low phonon chloride and sulfide crystal" in Advanced Solid states Lasers, vol 34, OSA trends in Optics and photonics series, p 459
- [11] N.C. Nostrand, H.R. Page, S.A. Payne, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev "Optical Properties of Dy^{3+} and Nd^{3+} doped KPb_2Cl_5 " JOSA B 18 (2001) p 264
- [12] A.G. Okhrimchuk, L. N. Butvina , E.M. Dianov, I.A. Shestakova, N.V. Lichkova, V.N. Zagorodnev, A.V. Shestakov, V. Alexander "Oscillation at 5.5 μm in the RbPb_2Cl_5 : Dy^{3+} Crystal at Room Temperature" JOSA B (2007) sous presse
- [13] K.Rademaker, E. Heumann , G. Huber , S.A. Payne , W.E. Krupke , L.I. Isaenko , A. Burger "Laser activity at 1.18, 1.07 and 0.97 μm in the low phonon energy doped hosts KPb_2Br_5 and KPb_2Br_5 doped with Nd^{3+} " Opt. Letters 30 (2005) p 729
- [14] S.R. Bowman, S.K. Searles, N. W. Jenkins, S. B. Qadri, E. F. Skelton, J. Ganem "New Mid Infrared laser based on an erbium activated low phonon energy crystal" présentation lors de "The Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO)", Baltimore (2001)
- [15] a)T. Schweitzer " Rare earth doped Gallium Lanthanum Sulphide glasses for mid infrared lasers" PhD dissertation ORC Southampton (1998) (disponible en ligne sur le site de l'ORC)
b) V. Moizan, V. Nazabal " Etude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures" Bulletin POLOQ (2006)
- [16] a) L. N. Butvina, O. V. Sereda, E. M. Dianov, N. V. Lichkova, V. N. Zagorodnev, V. R. Sorochenko " Single mode microstructured optical fiber for the middle infrared" Opt. Letters 32 (2007) p 334
b) L. Nagli, G. Gayer, A. Katzir " Middle-infrared luminescence of praseodymium ions silver halide crystals and fiber" Opt. Letters 30 (2005) p 1 831
c) A. Katzir " Infrared transmitting AgCl-AgBr fibers and their applications" présentation orales lors du " Symposium on photonics technologies for 7th program" Worclaw, Pologne (2006)
- [17] a) I. D. Aggarwal, J.S. Shanghera " Developpement and applications of chalcogenide glass optical fibers at NRL" J. Of Optoe. and Adv. Mat. 4 (2002) p 665

Chapitre I

Élaboration de monocristaux de :
 KPb_2Cl_5 , Tl_3PbX_5 ($\text{X} = \text{Cl}^-$ ou Br^-)
purs et dopés Er^{3+} ou Pr^{3+}

Table des matières

Introduction	27
1 Synthèse des composés	28
1.1 Purification des matières premières : une étape indispensable pour l'obtention de monocristaux	28
1.2 Diagrammes d'Ellingham	32
1.3 Dispositif et protocole expérimental	38
2 Cristallogenèse par la méthode de Bridgman-Stockbarger	40
2.1 Principe de la méthode et appareillage	40
2.1.1 Principe	40
2.1.2 Description du four	41
2.2 Application aux halogénures de plomb	43
2.2.1 Diagrammes de phases	43
2.2.2 Particularité radiative de ces chlorures et bromures	44
3 Bilan et discussions des résultats de croissance obtenus	47
3.1 Rappel du protocole expérimental et des conditions de croissance . . .	47
3.2 Cristaux élaborés	47
3.2.1 Facettes	49
3.2.2 Inclusions et bulles	51
3.2.3 Incorporation du dopant	52
4 Conclusion	60

Table des figures

I.1.1	Pureté de monocristaux de PbCl_2	28
I.1.2	Diagramme d'Ellingham des chlorures	35
I.1.3	Diagramme d'Ellingham des bromures	36
I.1.4	Diagramme d'Ellingham simplifié des chlorures	37
I.1.5	Diagramme d'Ellingham simplifié pour les bromures	37
I.1.6	Photographies des dispositifs expérimentaux utilisés	39
I.2.1	Four de tirage Bridgman-Stockbarger	43
I.2.2	Diagrammes d'équilibre de phases	44
I.2.3	Distribution de Planck d'une cavité de corps noir à 500°C	45
I.2.4	Profil axisymétrique stationnaire $T(r,z)$ global et local du four Bridgman-Stockbarger	46
I.3.1	Photographie de cristaux de KPb_2Cl_5 pur et dopé Er^{3+}	48
I.3.2	Photographie de cristaux de Tl_3PbBr_5	48
I.3.3	Photographie d'un cristal de Tl_3PbCl_5	48
I.3.4	Représentations schématiques d'un atome sur le plan de croissance	49
I.3.5	Schéma représentant une interface de croissance rugueuse et une interface lisse.	50
I.3.6	Photo d'un cristal de Tl_3PbBr_5 pur brut de croissance	50
I.3.7	Photographie d'un cristal de Tl_3PbCl_5 présentant des bulles sur sa périphérie.	51
I.3.8	Photographie d'un cristal de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Er}^{3+}$ sans bulle	52
I.3.9	Diagramme température-concentration	54
I.3.10	Dépendance théorique de la concentration en dopant en fonction de la fraction cristallisée d'après la loi de Gulliver-Scheil	55

Introduction

Les monocristaux de PbX_2 ou de $\text{A}_a\text{Pb}_b\text{X}_c$ ($\text{A} = \text{K}^+, \text{Tl}^+$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) peuvent être élaborés de différentes manières : par sublimation, par chimie douce (sol-gel et coprécipitation), ou par refroidissement lent du bain fondu. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé cette dernière méthode car elle permet d'obtenir des monocristaux de grandes dimensions, présentant une pureté et une qualité optique suffisante pour le développement de lasers solides. La synthèse et la croissance cristalline de tels composés, bien que relativement aisées, reste atypique et nécessite notamment de manipuler des produits toxiques (métaux lourds : plomb et thallium, atmosphère corrosive : HCl et HBr), et une purification des produits de départ. C'est ce que nous présenterons dans la première partie de ce chapitre. Une fois cette purification achevée, il est possible de faire croître des monocristaux de taille centimétrique par la méthode de Bridgman-Stockbarger qui sera décrite dans la deuxième partie de ce chapitre.

1 Synthèse des composés

1.1 Purification des matières premières : une étape indispensable pour l'obtention de monocristaux

L'une des difficultés majeures dans la croissance de monocristaux de KPb_2Cl_5 et de Tl_3PbX_5 réside dans la nécessité de réaliser une purification des réactifs commerciaux, pourtant de très haute pureté (3 à 5 N). Ces réactifs présentent une réactivité et une quantité d'impuretés qui varient considérablement en fonction de leur nature : *halogénure d'alcalin ou halogénure de métal lourd*.

Les chlorures ou bromures d'alcalins sont sensibles vis-à-vis de l'humidité et ont fortement tendance à s'hydrolyser en présence d'eau, la cinétique de cette hydrolyse dépendant fortement de la nature du matériau et de la température. Il a ainsi été montré par Lebl [1] que, dans des conditions identiques, NaCl s'hydrolyse 10 fois plus vite que KCl . Il est donc indispensable de travailler sous atmosphère sèche, à l'intérieur d'une boîte à gants, et de réaliser une étape de séchage (à 80°C pendant 36 heures) sous vide afin d'éliminer les impuretés hydroxyles résiduelles. Cette étape de séchage est en général suffisante et nous a permis d'obtenir, par exemple, un monocristal transparent de RbCl (figure I.1.1).

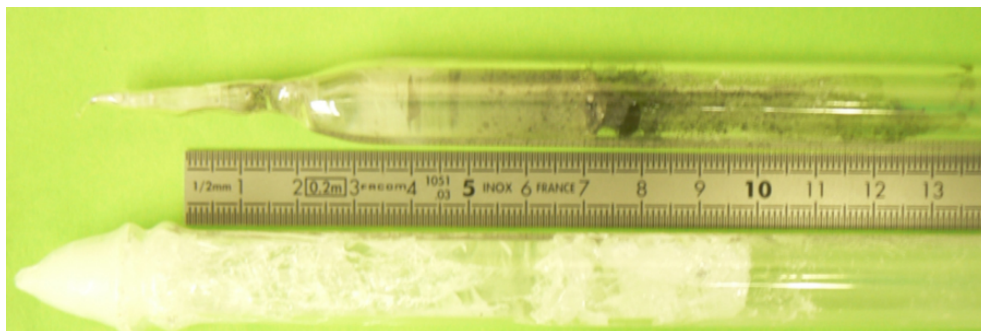


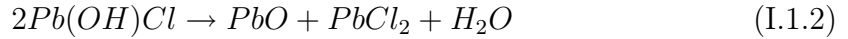
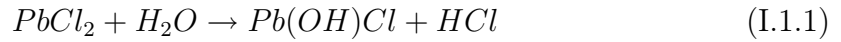
Figure I.1.1 – Comparaison de la pureté de monocristaux de PbCl_2 (haut) et de RbCl (bas) obtenus à partir de poudres commerciales séchées sous vide. Le cristal de PbCl_2 présente de nombreux points noirs traduisant la présence de matière carbonée, tandis que le cristal de RbCl est totalement transparent. Notons que l'aspect laiteux de ce cristal sur la photo provient du nombre important de craquelures provoquées par une vitesse de refroidissement élevée.

La purification *des chlorures et des bromures de métaux lourds* apparaît beaucoup plus délicate. En effet, ces réactifs, sensibles à l'hydrolyse, présentent une quantité

non négligeable d'impuretés carbonées, ainsi que des processus de décomposition supplémentaires.

Illustrons cela avec le composé PbCl_2 qui a déjà fait l'objet de plusieurs études [2], [3], [4], [5]. Ces différentes études démontrent qu'il n'est pas possible d'élaborer de larges monocristaux de PbCl_2 transparents. En effet, les auteurs obtiennent en général des petits cristaux bruns craquelés présentant des points noirs de précipitation. Les raisons de ces difficultés sont multiples mais ont toutes comme origine la présence d'impuretés, oxygénées et/ou carbonées.

En présence de vapeur d'eau, le chlorure de plomb s'hydrolyse pour former l'hydroxychlorure de plomb (I.1.1), qui se décompose à son tour selon la réaction I.1.2 à partir de 170°C [6]. La présence de cet oxyde de plomb dans le bain fondu va alors entraîner un mélange de phases de compositions bien définies ou une contamination par solution solide [7] empêchant la croissance de monocristaux de haute pureté ¹.



Au niveau expérimental, ce type d'impuretés peut facilement être identifié par observation du bain fondu. En effet, il est décrit [2], [3], [5] que la présence de telles impuretés rendent le bain fondu opaque et de couleur rouge-brun, tandis qu'un bain de haute pureté est transparent et de couleur jaune. Par ailleurs, en présence d'oxy- et/ou d'hydroxy-chlorure le bain fondu mouille fortement les parois du creuset entraînant la formation d'une interface liquide-solide concave tandis que cette interface est convexe dans le cas de PbCl_2 de haute pureté [5]. Par conséquent, afin d'éviter ce type de pollution, il est indispensable d'éliminer toute trace d'eau ou d'oxygène des réactifs. Willemsen a démontré qu'un séchage sous vide permettait de réduire la présence d'hydroxyle, sans jamais s'en affranchir complètement toutefois. Différentes méthodes de purification ont alors été développées et sont résumées dans le tableau I.1.1.

¹La teneur en oxygène étant faible, bien inférieure à 1 % molaire, il s'agit plutôt dans notre cas d'une contamination par solution solide, l'oxygène étant vraisemblablement inséré dans la matrice.

Composé	Techniques utilisées	Propriétés du bain fondu	Résultats	Réf.
$PbCl_2$	Distillation sous vide	?	Cristaux colorés	[2]
	Sublimation	?	Cristaux de très haute pureté obtenus mais le processus est lent	
	Fusion de zone	Liquide noir	Pas d'effet notable identifié	
	Fusion de zone : 20 à 40 passages	Liquide transparent	Début et fin du barreau brun indiquant une ségrégation des impuretés oxydés après purification	
$PbCl_2$	Distillation sous vide répétée	Liquide gris + ménisque concave	Le liquide adhère au quartz et au graphite. Le cristal obtenu est fissuré, de qualité médiocre et contient des impuretés	[3]
	Chloration à chaud sous $SiCl_4$ + filtration à chaud + solidification normale	Liquide transparent + ménisque convexe	Le cristal obtenu est transparent, dépourvu de fissures et n'adhère pas à la paroi. Cependant, il est pollué par des inclusions de $PbSiO_3$	
	Chloration à chaud sous CCl_4 + filtration à chaud + solidification normale	Liquide translucide + ménisque légèrement convexe	Monocristal légèrement coloré adhérent à la paroi du creuset (SiO_2)	
	Chloration au sein du liquide par bullage d'un agent chlorant non précisé	Liquide jaune ou transparent + ménisques convexes	Cristaux de $PbCl_2$, KPC RPC transparents et incolores. <i>Présence de bulles</i> sur les parois du cristal, mais aucune trace de résidu noir	
$PbCl_2$	Chloration au sein du liquide par bullage de CCl_4 ou de HCl + 9 passages de zone sous HCl ou + 4 solidifications normales	Liquide initialement trouble devient en quelques heures transparent et de couleur jaune + interface convexe	Cristal transparent dépourvu de fissure. La cinétique de chloration de $PbCl_2$ + TR_2O_3 est plus rapide avec HCl	[5]
KPb_2Cl_5	30 passages de zone sous vide secondaire + tirage sous vide	?	Poudre purifiée jaunâtre avec des précipités noirs. Au cours des fusions de zone successives, ces impuretés ségrègent aux extrémités et la partie centrale devient transparente. Le cristal obtenu est transparent et dépourvu d'impureté. Par ailleurs, <i>le cristal est sans bulles</i> .	[8]
KPb_2Cl_5	Chloration au sein du liquide par bullage de CCl_4 + 5 à 10 passages de zone	Interface convexe	Cristal d'excellente qualité	[9]
KPb_2Cl_5	Chloration au sein du liquide par bullage de Cl_2	?	Cristal de bonne qualité	[10]

Tableau I.1.1 – small Tableau récapitulatif des principales méthodes de purification utilisées pour la préparation de chlorures. On remarquera que le choix du gaz de chloration varie considérablement d'une équipe à l'autre.

La présence de précipités noirs observables à l’œil nu ne doit quant à elle pas être attribuée à la présence d’oxygène mais à celle de matière organique. Ce type d’impureté pourrait entraîner, d’après Willemsen [2], la réduction de plomb en créant localement une atmosphère réductrice ou par création de lacune en chlore².

La pyrolyse de ces substances carbonées étant impossible dans nos systèmes (bas point de fusion), la technique de purification la mieux adaptée semble être la solidification normale. Cette technique permet la séparation des impuretés de la matrice en utilisant, d’une part, la différence de densité (les substances carbonées moins denses migrent vers la surface du bain fondu (figure I.1.1)) et, d’autre part, le processus de ségrégation .

En conclusion, il apparaît essentiel avant toute croissance cristalline d’halogénure de métal lourd de réaliser au préalable une étape de séchage et de chloration (bromation) suivi de plusieurs étapes de solidification normale.

Un paramètre clef pour la réussite de l’étape de séchage réside dans le choix du gaz chlorant ou bromant (le type de gaz utilisé a rarement été mentionné pendant longtemps par de nombreuses équipes). Pour déterminer le gaz le mieux adapté, nous avons confronté les données thermodynamiques tirées de deux études [3], [11] et résumées dans le tableau I.1.2. Ces résultats indiquent que les gaz présentant le meilleur pouvoir de chloration sont $\text{CO} + \text{Cl}_2$, CCl_4 et SiCl_4 . Cependant, chacun de ces gaz présentent un inconvénient majeur puisque CO est mortel, que CCl_4 se décompose en donnant du CCl_2 et que SiCl_4 introduit un nouveau type d’impureté (PbSiO_3). Nous avons donc finalement décidé d’utiliser HCl comme agent chlorant, qui présente l’avantage d’être le seul gaz réalisant la chloration sans passage par l’espèce PbO_2 , laissant espérer une cinétique plus rapide [5]. Pour le choix de l’agent de bromation, les données thermodynamiques sont beaucoup moins nombreuses. Nous avons néanmoins opté pour le gaz HBr qui est le seul gaz disponible commercialement avec une pureté élevée (pureté électronique 5N).

Le diagramme d’Ellingham permet ensuite de prévoir la réactivité de nos produits sous ces atmosphères.

²Les diagrammes d’Ellingham indique cependant, comme nous le verrons, que l’ion Pb^{2+} n’est pas réduit par le carbone sous une atmosphère HX .

Gaz	Equation bilan	ΔG_{800K} (kJ·mol ⁻¹)	Inconvénients
	$\text{PbO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{PbO}_2$	21	Non favorable
	$\text{PbO} + \text{O} = \text{PbO}_2$	-210	Non favorable
CCl_4	$\text{PbO} + 1/2 \text{CCl}_4 = \text{PbCl}_2 + 1/2 \text{CO}_2$	-305	Dépôt de carbone dans le four et le creuset. La réaction de chloration commence à 360°C, température proche de celle de décomposition du gaz selon la réaction : $\text{CCl}_4 = \text{CCl}_2 + 2 \text{Cl}$
CO, Cl_2	$\text{PbO} + \text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + \text{CO}_2$	-322	Toxicité mortelle
SiCl_4	$\text{PbO} + 1/2 \text{SiCl}_4 = \text{PbCl}_2 + 1/2 \text{PbSiO}_3$	-212	Formation simultanée de PbSiO_3
	$3/2 \text{PbO} + 1/2 \text{SiCl}_4 = \text{PbCl}_2 + 1/2 \text{PbSiO}_3$	-223	
HCl	$\text{PbO} + 2 \text{HCl} = \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-109	Corrosif
Cl_2	$\text{PbO} + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + 1/2 \text{O}_2$	96	La réaction de chloration du PbO n'est pas favorable thermodynamiquement
	$2 \text{PbO} + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + \text{PbO}_2$	-67	
	$1/3 \text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + 2/3 \text{O}_2$	-73	
	$\text{PbO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + \text{O}_2$	-103	

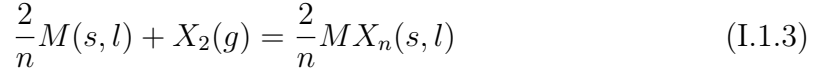
Tableau I.1.2 – Comparaison des propriétés thermodynamiques de différents agents chlora-
nants d'après [3], [11]. ΔG_{800K} est l'enthalpie libre de chloration à 800 K, cette température
correspondant à celle du bain fondu de KPb_2Cl_5 ($T_{fus} = 705,45 \text{ K}$).

1.2 Diagrammes d'Ellingham

Contrairement aux oxydes, carbures, nitrures, sulfures et autres familles de composés manipulés en grande quantité dans l'industrie, le diagramme d'Ellingham des chlorures était peu connu et celui des bromures était totalement inconnu. C'est la raison qui nous a conduit à calculer ces diagrammes pour 71 chlorures [12] et 72 bromures [13] simples à l'aide des nombreuses données thermodynamiques accumulées depuis un demi-siècle. Ces diagrammes nous ont révélé de nombreux points utiles liés à la réactivité chimique, permettant de conclure sur :

- le creuset le plus inerte chimiquement ;
- la réactivité sous HCl ou HBr ;
- la stabilité relative des différents états de valence des cations.

Pour comparer entre elles les énergies libres de formation des divers chlorures et bromures à partir des métaux purs, il faut "normaliser" les équations bilans à une mole de X_2 . L'équation bilan de la réaction de formation de l'halogénure MX_n à partir d'un corps pur M dans son état standard s'écrit :



La variation de l'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ(T)$ de formation s'exprime comme suit :

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T \cdot \Delta S^\circ(T)$$

où $\Delta H^\circ(T)$ représente l'enthalpie standard de la réaction et $\Delta S^\circ(T)$ son entropie. La dépendance en température de ces deux grandeurs s'obtient par l'utilisation des relations de Kirchhoff :

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ(T) &= \Delta H^\circ(298, 15K) + \int_{298,15}^T \sum_i \nu_i c_{p_i}(T) dT \\ \Delta S^\circ(T) &= \Delta S^\circ(298, 15K) + \int_{298,15}^T \sum_i \nu_i c_{p_i}(T) \frac{dT}{T} \end{aligned}$$

où c_{p_i} représente la chaleur spécifique³ du composé i tandis que ν_i désigne le nombre de moles de l'espèce i impliquée dans la réaction I.1.3. En regroupant ces équations on obtient alors l'expression :

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(T) &= \sum_i \nu_i \Delta H^\circ(298, 15K) + \int_{298,15}^T \sum_i \nu_i c_{p_i}(T) dT \\ &\quad - T \left[\sum_i \nu_i S^\circ_i(298, 15K) + \int_{298,15}^T \sum_i \nu_i c_{p_i}(T) \frac{dT}{T} \right] \end{aligned} \quad (I.1.4)$$

Or, à l'équilibre thermodynamique, la constante d'équilibre $K(T)$ de la réaction I.1.3 est définie par :

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln(K(T)) = -RT \ln\left(\frac{1}{P_{X_2}}\right) = RT \ln(P_{X_2})$$

reliant ainsi entre elles la pression partielle de dihalogène P_{X_2} et la variation d'enthalpie libre standard de Gibbs pour des $P_{X_2} \leq 1$ ⁴.

Cette démarche a été appliquée, lorsque cela était possible, aux différents couples redox. Lorsque l'ensemble des données thermodynamiques (c_p en fonction de T) nécessaires n'étaient pas disponibles, nous avons utilisé sa valeur à 298,15 K. D'autre

³la chaleur spécifique est par définition la quantité de chaleur élémentaire absorbée par un corps voyant sa température passer de T à T+dT. Notons que l'on distingue la chaleur spécifique à volume constant c_{v_i} de la chaleur spécifique à pression constante c_{p_i} . Expérimentalement, on mesure habituellement c_{p_i} car il est beaucoup plus aisé de contrôler les variations de pression du système en fonction de la température que son volume.

⁴Les valeurs des coefficients d'activité des gazs ont été approximées à l'unité.

part, dans le cas où c_p était totalement inconnue, nous avons exprimé la variation d'énergie libre au moyen de la relation d'Ulich :

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(298, 15K) - T \cdot \Delta S^\circ(298, 15K)$$

La variation de l'enthalpie libre est alors décrite par une droite affine puisqu'elle ne contient pas les termes provenant des chaleurs spécifiques. De plus amples détails peuvent être trouvées dans deux de nos articles [12] [13].

Les figures suivantes représentent les diagrammes d'Ellingham complets ainsi que les diagrammes modifiés obtenus pour les chlorures (figures I.1.2, I.1.4) et les bromures (figures I.1.3, I.1.5).

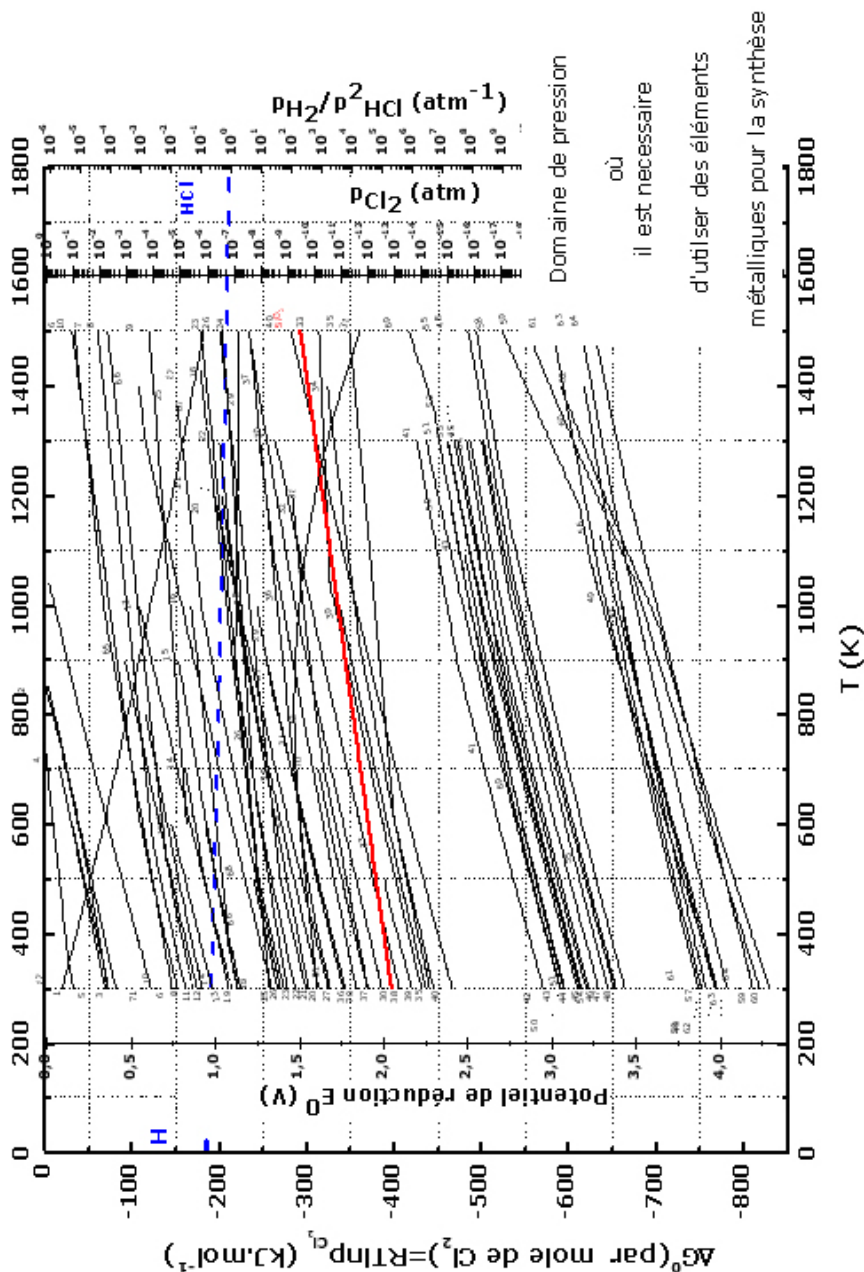


Figure I.1.2 – Diagramme d'Ellingham ΔG^0 - T - p des chlorures. Les numéros correspondent aux composés suivants : 1 CCl_4 (l,g), 2 PtCl (s), 3 PtCl_2 (s), 4 PtCl_3 (s), 5 PtCl_4 (s), 6 WCl_6 (s,l,g), 7 WCl_5 (s,l,g), 8 MoCl_5 (s,l,g), 9 MoCl_4 (g), 10 MoCl_2 (s,l), 11 WCl_4 (s), 12 MoCl_4 (s), 13 MoCl_3 (s), 14 BiCl_3 (s,l), 15 WCl_2 (s), 16 SnCl_4 (l,g), 17 PbCl (g), 18 PbCl_4 (g), 19 FeCl_3 (s,l), 20 CrCl_3 (s,l), 21 PbCl_2 (s,l), 22 FeCl_2 (s,l), 23 TaCl_5 (s,l,g), 24 SnCl_2 (s,l,g), 25 CoCl_2 (s,l), 26 CuCl (s,l), 27 VCl_3 (s), 28 CdCl_2 (s,l), 29 SiCl_4 (g), 30 VCl_2 (s), 31 InCl (s,l), 32 TiCl (s,l), 33 ZrCl_3 (s,g), 34 MnCl_2 (s,l), 35 ZrCl_4 (s,g), 36 CrCl_2 (s,l), 37 ZrCl_2 (s,l), 38 AlCl_3 (s,l), 39 TiCl_3 (s), 40 TiCl_2 (s), 41 YbCl_3 (s), 42 EuCl_3 (s,l), 43 TmCl_3 (s), 44 ErCl_3 (s,l), 45 GdCl_3 (s,l), 46 NdCl_3 (s,l), 47 CeCl_3 (s,l), 48 LaCl_3 (s,l), 49 YbCl_2 (s), 50 LuCl_3 (s,l), 51 DyCl_3 (s,l), 52 HoCl_3 (s,l), 53 TbCl_3 (s,l), 54 SmCl_3 (s,l), 55 PrCl_3 (s,l), 56 SmCl_2 (s), 57 EuCl_2 (s), 58 NaCl (s,l), 59 KCl (s,l), 60 CsCl (s,l), 61 CaCl_2 (s,l), 62 LiCl (s,l), 63 SrCl_2 (s,l), 64 BaCl_2 (s,l), 65 CuCl_2 (s,l), 66 NiCl_2 (s,l), 67 NbCl_5 (s,l,g), 68 MnCl_3 (s), 69 MgCl_2 (s,l), 70 ZnCl_2 (s,l), 71 IrCl_3 (s), 72 SiO_2 (verre) [12].

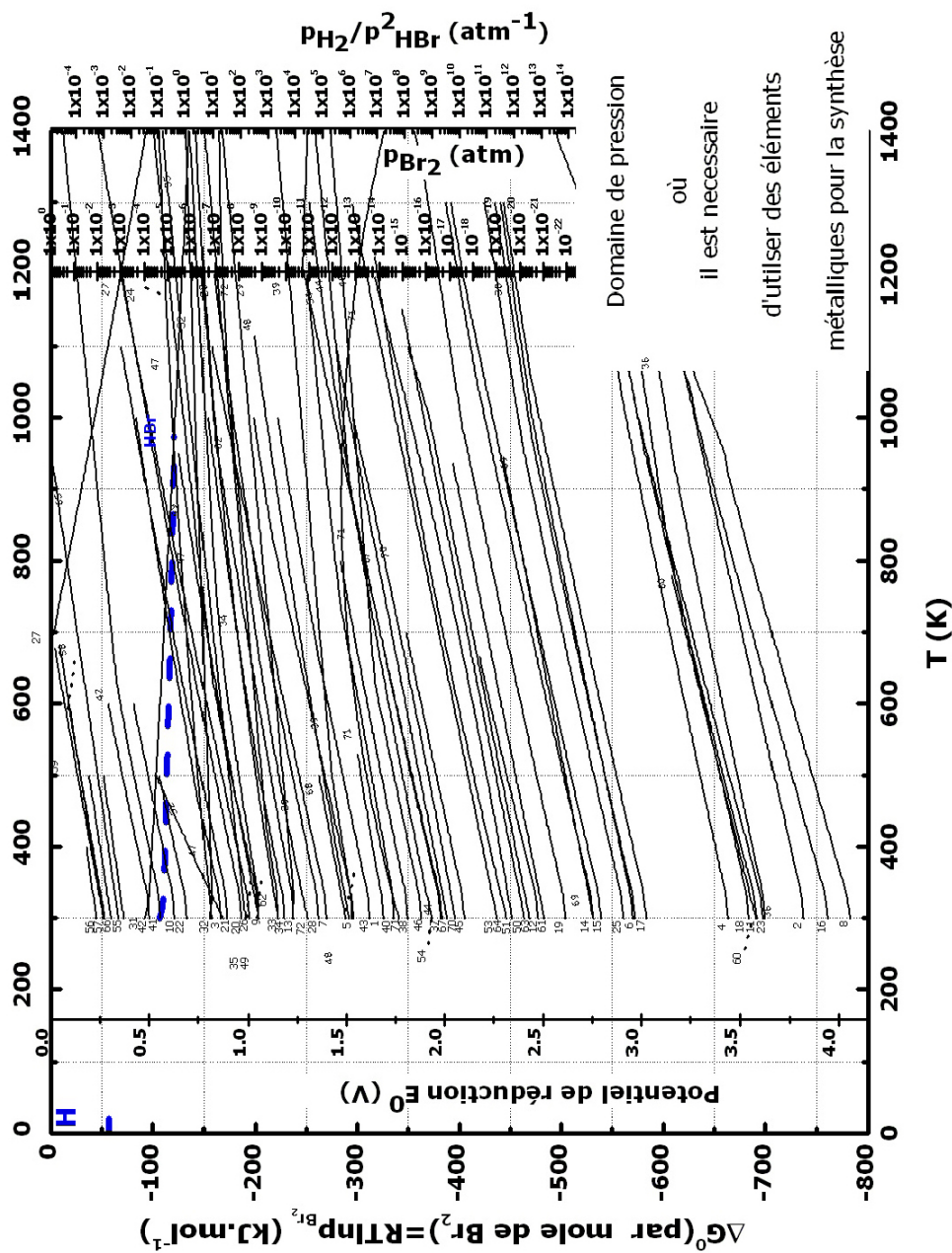


Figure I.1.3 – Diagramme d'Ellingham $\Delta G^0 - T - p$ des bromures. Les numéros correspondent aux composés suivants : 1 AlBr₃ (s,l), 2 BaBr₂ (s,l), 3 BiBr₃ (s,l), 4 CaBr₂ (s,l), 5 CdBr₂ (s,l), 6 CeBr₃ (s,l), 7 CrBr₃ (s), 8 CsBr (s,l), 9 CuBr (s,l), 10 CuBr₂ (s), 11 EuBr₂ (s,l), 12 EuBr₃ (s), 13 FeBr₂ (s,l), 14 GdBr₃ (s,l), 15 HoBr₃ (s,l), 16 KBr (s,l), 17 LaBr₃ (s,l), 18 LiBr (s,l), 19 MgBr₂ (s,l), 20 MoBr₂ (s), 21 MoBr₃ (s), 22 MoBr₄ (s), 23 NaBr (s,l), 24 NbBr₅ (s,l,g), 25 NdBr₃ (s,l), 26 NiBr₂ (s), 27 PbBr (g), 28 PbBr₂ (s,l), 29 PbBr₄ (g), 30 PrBr₃ (s,l), 31 SiBr₂ (g), 32 SiBr₃ (g), 33 SiBr₄ (l,g), 34 SnBr₂ (s,l), 35 SnBr₄ (l,g), 36 SrBr₂ (s,l), 37 TiBr₂ (s,g), 38 TiBr₃ (s), 39 TiBr₄ (s,l,g), 40 TiBr₄ (s,l), 41 WBr₅ (s,l,g), 42 WBr₆ (s), 43 ZnBr₂ (s,l), 44 ZrBr₂ (s,l,g), 45 ZrBr₃ (s), 46 ZrBr₄ (s,g), 47 SbBr₃ (s,l,g), 48 CrBr₂ (s,l), 49 CoBr₂ (s,l), 50 DyBr₃ (s), 51 ErBr₃ (s), 52 FeBr₃ (s), 53 LuBr₃ (s), 54 MnBr₂ (s,l), 55 MoBr₅ (s), 56 PtBr (s), 57 PtBr₂ (s), 58 PtBr₃ (s), 59 PtBr₄ (s), 60 SmBr₂ (s), 61 SmBr₃ (s), 62 TaBr₅ (s,l,g), 63 TbBr₃ (s), 64 TmBr₃ (s), 65 WBr₂ (s), 66 WBr₄ (s), 67 VBr₂ (s), 68 VBr₃ (s), 69 YbBr₂ (s), 70 YbBr₃ (s), 71 InBr (s,l,g), 72 InBr₃ (s,g) [13].

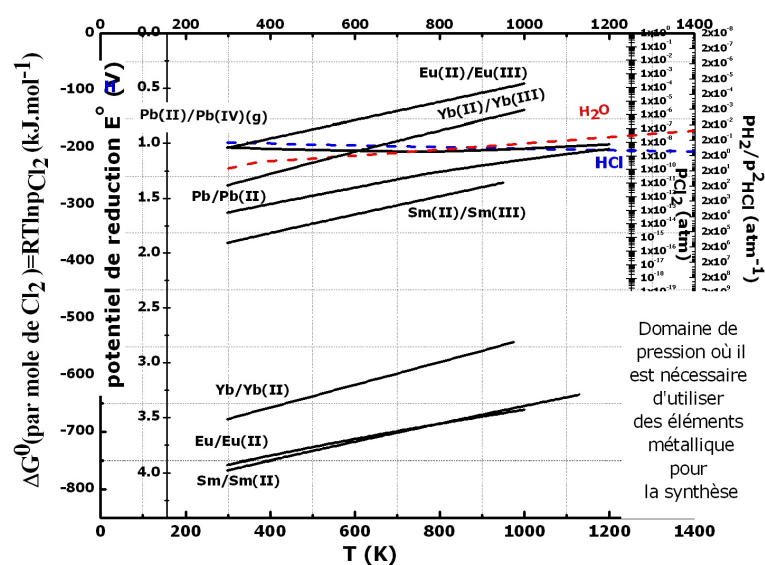


Figure I.1.4 – Diagramme d'Ellingham modifié : Stabilité des différents états de valence du Pb, Sm, Eu et de l'Yb dans les chlorures simples [12].

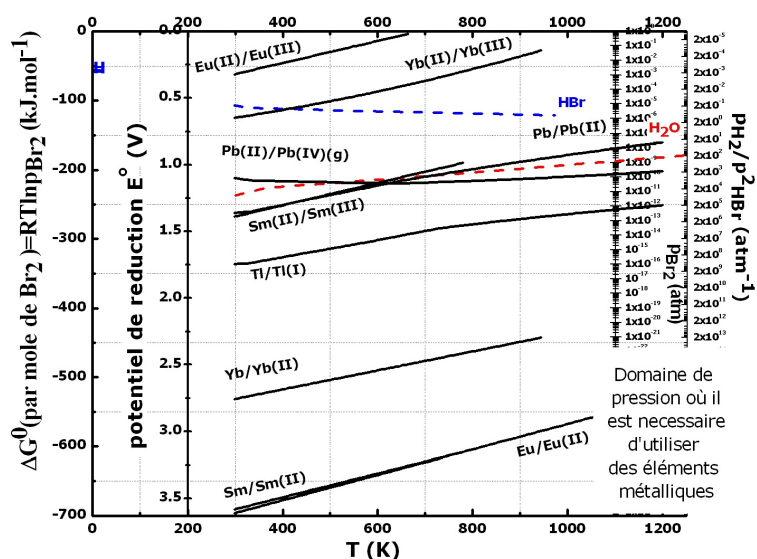


Figure I.1.5 – Diagramme d'Ellingham modifié : Stabilité des différents états de valence du Pb, Tl, Sm, Eu et de l'Yb dans les bromures simples [13].

A partir de ces diagrammes il a été possible de montrer :

- qu’aucun des métaux dits inertes (Pt, W, Ta, Mo) ne conviennent pour la synthèse sous HX tandis que la silice s’avère très stable par rapport à SiX_2 ;
- que les cations Pb^{2+} et Tl^+ sont stables sous atmosphère de HX ;
- que les cations Pb^{2+} et Tl^+ sont stables vis-à-vis de la vapeur d’eau ;
- que tous les cations de terres rares (TR^{3+}) sont stables en présence de Pb^{2+} à l’exception de Eu^{3+} et de Yb^{3+} dans les bromures ;
- que le Pb^{2+} est réduit par Al, mais pas par C.

Enfin, précisons qu’il existe deux limitations à l’utilisation de ces diagrammes. En effet, il est nécessaire d’une part, que le composé étudié soit rigoureusement stoechiométrique et d’autre part, que la température du réacteur où se produit la réaction soit uniforme.

1.3 Dispositif et protocole expérimental

Le développement du dispositif expérimental (figure I.1.6) a été déterminé par la nécessité de contrôler en permanence l’atmosphère afin d’éviter tout contact entre la vapeur d’eau contenue dans l’air et nos réactifs.

Les réactifs commerciaux de haute pureté (typiquement comprise entre 3 et 5 N) sont mélangés dans les proportions stoechiométriques à l’intérieur d’une boîte à gants à atmosphère sèche ($\text{P}(\text{H}_2\text{O})\ 5.10^{-4}\ \text{atm}$). Ce mélange de poudres est ensuite transféré, toujours au sein de la boîte à gants, dans une ampoule en quartz préalablement nettoyée ($\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ suivi de plusieurs rinçages à l’eau permutée) et dégazée sous vide secondaire à 500°C pendant 12 heures. L’ampoule contenant ces réactifs est ensuite montée sur un ensemble à vide pour y subir plusieurs traitements thermiques (séchage sous vide, réaction à l’état solide sous atmosphère de HX) afin d’éliminer l’eau adsorbée puis de former la phase recherchée. Une fois la synthèse effectuée (5 à 6 jours), l’ampoule est scellée à l’aide d’un chalumeau (propane-oxygène) sous une pression bien définie de HCl pour les chlorures, ou d’Ar pour les bromures (Nous n’avons jamais scellé d’ampoule sous HBr en raison de la décomposition à partir de 700°C de ce gaz qui génère du dihydrogène et du dibrome).

Ce processus de synthèse a donné des résultats satisfaisants puisqu’il a permis d’obtenir des monocristaux de bonne qualité optique. Néanmoins, il présente les inconvénients suivants :

- Il est coûteux en temps puisque l’étape de purification des réactifs commerciaux doit être répétée 3 fois⁵ ;
- La surface de contact gaz-poudre dépend de la granulométrie des poudres commerciales ;

⁵Le produit commercial PbX_2 est en effet purifié 3 fois par solidification normale avant d’être utilisé pour la synthèse des composés.

- La purification des produits de départ contaminés par des groupements hydroxyles n'est que faiblement efficace.

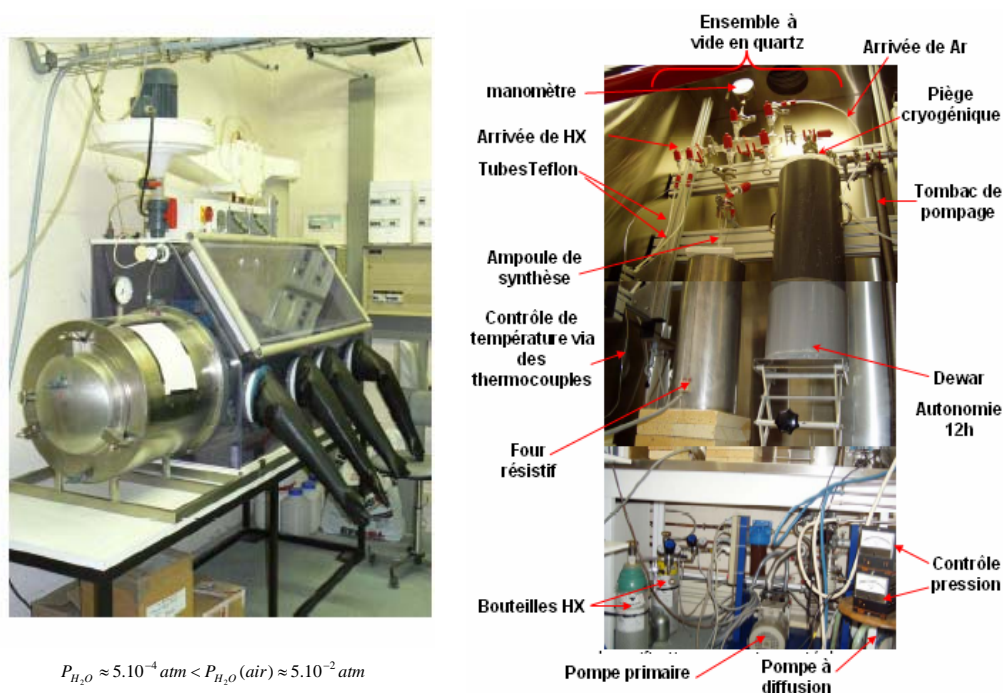


Figure I.1.6 – Photographies des dispositifs expérimentaux utilisés. À gauche : Boîte à gants (350 L). À droite : Ensemble de purification en quartz monté dans une sorbonne tout-inox.

C'est pourquoi nous avons décidé de développer un nouveau système permettant de faire buller le gaz HX directement au sein du bain fondu. Ce système n'a malheureusement (au moment de la rédaction) pas pu être testé. Nous espérons grâce à lui pouvoir réaliser une chloration plus efficace et plus rapide (quelques heures). L'inconvénient majeur d'une telle étape de purification est qu'elle nécessite un bullage permanent de HX à chaud ($T \approx 500^\circ\text{C}$), ce qui pose des problèmes de sécurité importants.

L'ampoule scellée est ensuite placée dans un creuset en quartz, lui même transféré dans un four Bridgman-Stockbarger afin d'y subir une purification normale ou une croissance cristalline, la différence entre ces deux processus résidant dans l'utilisation de vitesses de translation et de refroidissement plus rapides dans le premier cas.

2 Cristallogenèse par la méthode de Bridgman-Stockbarger

L'ensemble des cristaux étudiés présente une fusion congruente, c'est-à-dire que la solidification s'effectue sans changement de composition. Différentes techniques de croissance cristalline basées sur le refroidissement lent du bain fondu peuvent être appliquées pour l'élaboration de ce type de matériaux. Parmi celles-ci nous avons utilisé la méthode de Bridgman-Stockbarger car elle autorise une croissance en système fermé et en volume restreint, permettant, d'une part, le contrôle de l'atmosphère de croissance (HCl ou Ar), et d'autre part, la diminution du risque de contamination par des traces d'oxygène ou de vapeur d'eau.

2.1 Principe de la méthode et appareillage

2.1.1 Principe

Cette technique consiste à translater un creuset, contenant le matériau porté à la fusion, sur une distance correspondant à un gradient thermique axial, permettant la dissipation de la chaleur latente de solidification. Elle ne requiert pas nécessairement de germe. En effet, il est possible de concevoir un tube capillaire placé en bas du creuset (conique dans notre cas) dans lequel la nucléation initie le début de la cristallisation, laquelle chemine ensuite dans le capillaire, favorisant la sélection d'un germe unique. Cette technique, largement utilisée dans l'industrie, peut être mise en oeuvre avec différentes géométries. Nous avons opté pour une géométrie verticale, qui présente les avantages suivants :

- Le creuset et le four possèdent une symétrie axiale entraînant une distribution radiale de température et de concentration plus uniformes car les divers flux de chaleur et de matière sont en principe symétriques ;
- La forme du cristal est symétrique, il est donc plus facilement usinable ;
- Le cristal repose sur lui-même.

Les deux inconvénients majeurs de cette technique sont :

- La présence d'un creuset pouvant favoriser des sites de nucléation hétérogène ainsi que des contraintes dans le cristal au cours du refroidissement à cause de la différence des coefficients de contraction thermique ;
- La méthode "à l'aveugle" puisque le contrôle de l'interface liquide-solide ne peut être réalisé¹.

¹Expérimentalement, nous avons pu néanmoins remonter à la position de l'interface de solidification après nucléation à partir de l'enregistrement du pic de solidification. En effet, la température de chacun de nos tirage est suivie à l'aide de plusieurs thermocouples placés dans le creuset à proximité

Notons cependant qu'il est possible, d'une part de réaliser des fours transparents au niveau de la zone adiabatique permettant la visualisation de l'interface [9], [14] ou d'autre part, de modéliser le système [15].

2.1.2 Description du four

Deux fours de tirage Bridgman-Stockbarger ont été montés avec l'aide de P. Leprince au laboratoire. Nous décrirons dans cette partie les caractéristiques du premier four d'entre eux. Une photo et une coupe longitudinale de ce four sont présentées sur la figure I.2.1. Il se compose d'un caisson en inox cylindrique contenant un isolant thermique (vermiculite). Un tube d'alumine fileté sur lequel est enroulé un fil résistif sur deux zones indépendantes, est placé en son centre. Chacune de ces zones est soumise à une régulation indépendante assurée par un thermocouple, placé à mi-hauteur et relié à un régulateur Eurotherm utilisant la méthode PID (Proportionnel Intégré Dérivé) permettant d'adapter l'intensité délivrée par le thyristor. Grâce à ce montage, il est possible d'atteindre des températures de 800°C avec une stabilité et une précision inférieures au degré.

Un paramètre clef dans cette méthode de croissance est la détermination et le contrôle précis des gradients thermiques. En effet, au niveau de la zone adiabatique, le gradient axial doit être suffisamment important pour permettre une évacuation efficace de la chaleur latente et éviter une instabilité morphologique par surfusion-constitution. Cependant, si ce gradient thermique devient trop important, il va entraîner la création de courant de diffusion de chaleur et de matière, pouvant conduire à une variation locale de la composition, notamment en ions dopants.

En revanche, sous la zone adiabatique, ce gradient axial doit être minimal afin de limiter les contraintes thermiques au sein du cristal. Pour uniformiser la distribution en température dans les zones chaude et froide, nous avons introduit deux cylindres métalliques (Inconel 600) séparés entre eux par l'isolant thermique (stumatite) constituant la zone adiabatique. La figure I.2.1 présente un gradient thermique axial mesuré à vide dans les conditions de tirage de KPb_2Cl_5 . Il apparaît sur ce profil que la zone adiabatique présente un gradient de température constant de $\approx 20^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$. En outre, le gradient thermique dans la zone basse, dans laquelle le cristal refroidit, est lui aussi constant sur 20 cm environ et de l'ordre de $5^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Par ailleurs, il s'avère beaucoup plus difficile de mesurer le gradient thermique radial. Nous n'avons pas quantifié expérimentalement ce paramètre car nous sommes limités à la croissance de monocristaux de diamètre modéré, compris entre

de l'ampoule de croissance. Ce dispositif est suffisamment sensible pour permettre l'observation du pic de solidification, et remonter à la position de l'interface à la solidification. A mesure que le cristal va croître, cette interface remonte progressivement dans la zone adiabatique, par suite d'un chemin thermique plus long à parcourir dans le cristal. A partir des propriétés du cristal et du creuset et des conditions expérimentales (température, gradient de température, vitesse de translation, épaisseur creuset et cristal...), il est possible d'estimer cette variation de la position de l'interface au cours du tirage.

3,7 et 12 mm. Ce gradient radial a pu être, estimé, toutes choses étant égales par ailleurs, à partir de calculs numériques portant sur le composé KCl^2 que nous présenterons dans la prochaine partie.

Un autre point crucial est le système de translation qui doit permettre un bon guidage du creuset au centre du four, à la vitesse requise, tout en réduisant au maximum les vibrations. Le système utilisé est basé sur l'utilisation d'une crémaillère en laiton mise en mouvement par une roue crantée commandée par un moteur pas-à-pas couplé à un réducteur. Ce dispositif nous permet d'obtenir des vitesses de translation comprises entre 0,3 et 15 $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$. L'utilisation d'un moteur pas-à-pas entraîne cependant des vibrations néfastes à la croissance et il serait judicieux de pouvoir le remplacer par un moteur continu. Une autre faiblesse de ce système réside dans le guidage approximatif de l'ampoule (qui n'est pas centrée mécaniquement) au sein du four. Enfin, le pilotage des unités de puissance et le suivi du tirage sont informatisés à l'aide de deux programmes Labview conçus par F. Poree.

Le second four de tirage reprend l'ensemble de ces caractéristiques. Les trois modifications suivantes doivent cependant être signalées :

- Présence d'une double peau en Monel dans laquelle circule en permanence un flux d'eau à 15°C, ce qui permet de lisser les modifications de température de l'environnement ;
- Modification du système de translation puisque la crémaillère a été remplacée par une vis sans fin sur laquelle coulisse un module guidé par deux tiges métalliques assurant un meilleur centrage et guidage de l'ampoule ;
- Modification des dimensions du four et des zones de chauffage afin d'augmenter le facteur de forme de ces dernières (voir partie modélisation).

²Toutes les données thermodynamiques nécessaire à l'étude sont connues.

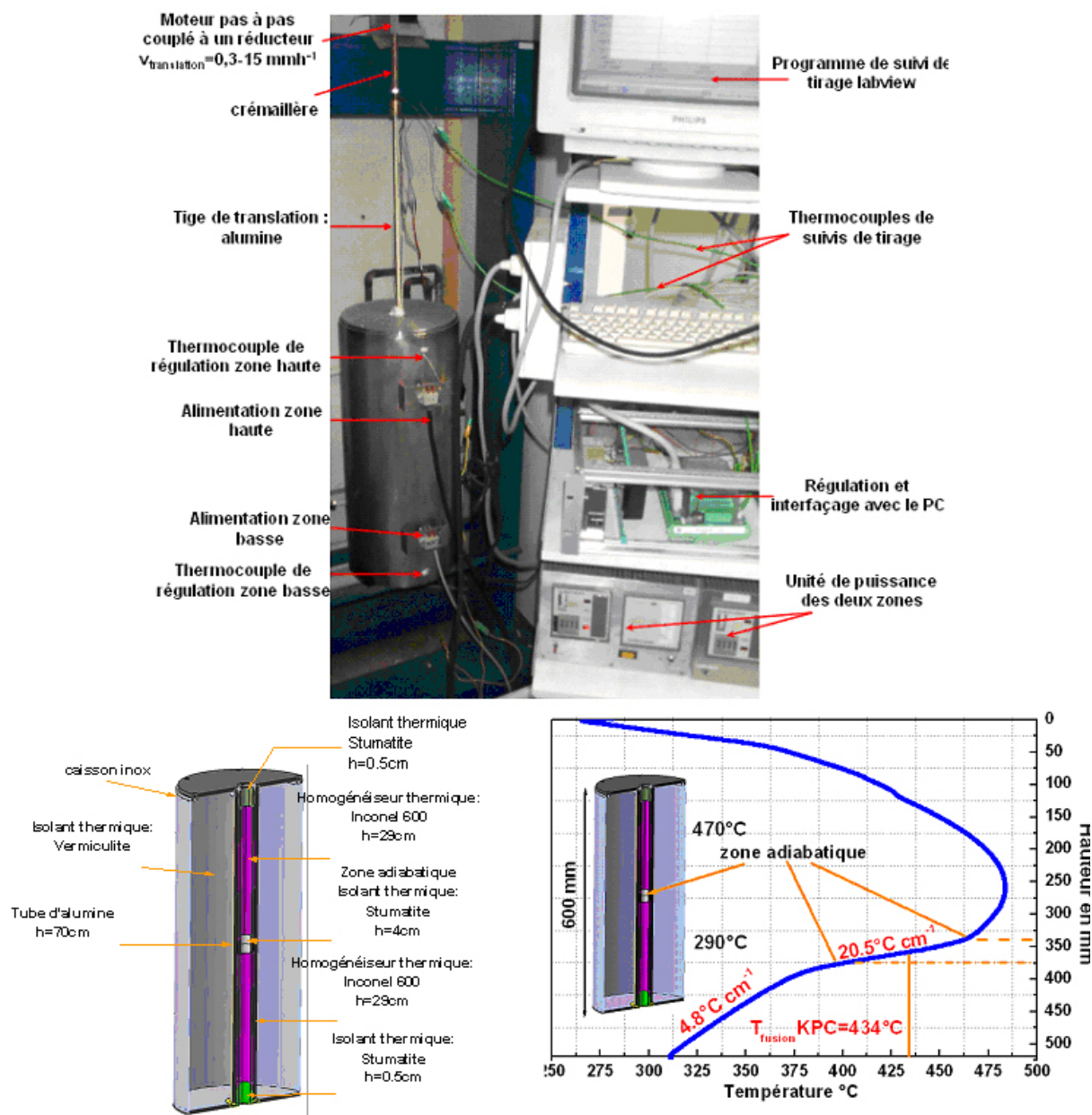


Figure I.2.1 – En haut : Photographie d'un four de tirage Bridgman-Stockbarger à deux zones utilisé pour la croissance des chlorures et des bromures. En bas à gauche : représentation suivant une coupe longitudinale de ce four. En bas à droite : profil axial de température dans le four.

2.2 Application aux halogénures de plomb

2.2.1 Diagrammes de phases

Les diagrammes de phases fournissent une description approchée de la croissance cristalline, puisque celle-ci est un processus hors-équilibre. Ces diagrammes, regroupés dans des tables, constituent néanmoins un outil utile dans l'étude des matériaux,

puisqu'ils permettent la détermination des phases accessibles par chaque technique de cristallogénèse. Les diagrammes de phases binaires à pression fixée des systèmes KCl-PbCl_2 , TlCl-PbCl_2 et TlBr-PbBr_2 sont présentés figure I.2.2. La méthode de Bridgman-Stockbarger, s'applique avantageusement à l'élaboration de matériaux présentant une fusion congruente. D'après ces trois diagrammes de phases, les compositions KPb_2Cl_5 , Tl_3PbCl_5 et Tl_3PbBr_5 présentent une fusion congruente ainsi qu'une température de fusion basse permettant leur élaboration par cette technique.

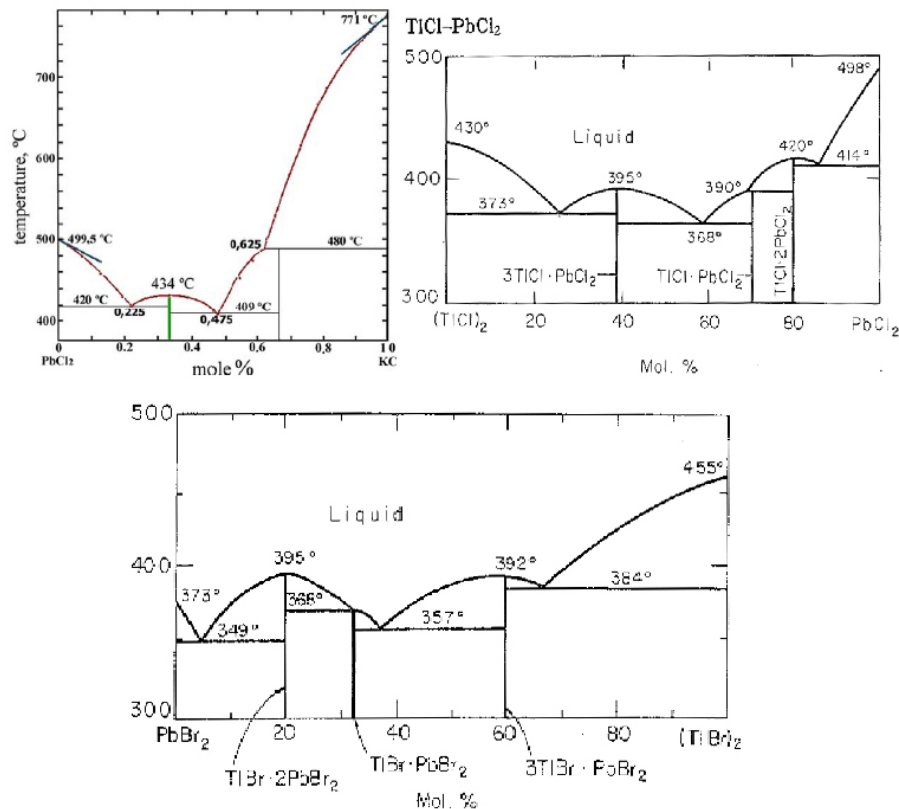


Figure I.2.2 – Diagramme d'équilibre de phases (T, x) à pression ambiante des pseudo-binaires KCl-PbCl_2 [16], TlCl-PbCl_2 et TlBr-PbBr_2 [17], [18].

2.2.2 Particularité radiative de ces chlorures et bromures

Une des spécificités des matrices chlorées et bromées réside dans la présence d'un domaine de transparence étendu sur la gamme de longueur d'onde où la majeure partie de l'énergie de radiation de corps noir de la cavité à la température de fusion est émise entre 2,5 et 10 μm (figure I.2.3). Ces composés purs se singularisent donc par une absence d'activité optique à la fusion, contrairement aux fluorures semi-transparents et aux semi-conducteurs opaques.

L'application visée exige des monocristaux de très grande qualité cristalline : pureté minimale de 99,999%, uniformité chimique, contraintes thermoélastiques minimales

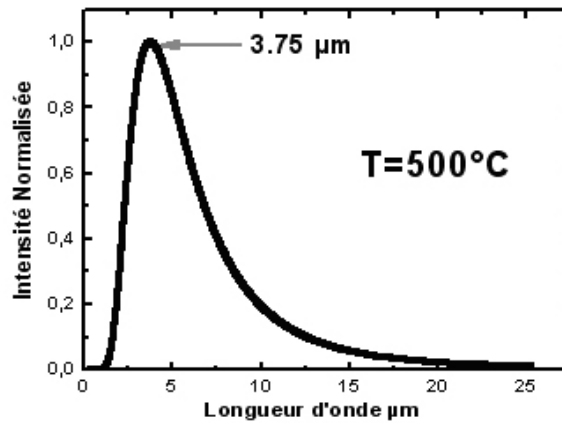


Figure I.2.3 – Distribution de Planck d’une cavité de corps noir à 500°C.

et défauts cristallins en très faible concentration, de manière à éviter les pertes passives intracavité et permettre des pompages optiques de forte densité de puissance nécessaires pour compenser le faible gain des transitions lasers considérées. La plupart de ces exigences appellent une optimisation du procédé de croissance qui passe nécessairement par une modélisation numérique des transferts thermiques entre le liquide, le cristal en cours de croissance, le creuset en silice et les zones chauffantes successives [19], [20], [21]. Des calculs préliminaires ont été réalisés par M. Velázquez en étroite collaboration avec T. Duffar de l’EPM-MADYLAM (Saint Martin d’Hère) et C. Stelian de West University de Timisoara (Roumanie). La conception du second four de tirage a ainsi pu être améliorée afin de répondre aux propriétés thermomécaniques, chimiques et radiatives des chlorures scellés sous HCl dans une ampoule de silice. Plus spécifiquement, la courbure de l’interface de solidification ainsi que sa position au sein de la zone adiabatique ont été analysées en fonction :

- De l’épaisseur de l’ampoule ;
- Du facteur de forme du four ;
- Des puissances de chauffage relatives des deux zones.

Ce travail nous permet de conclure que :

- L’influence des processus de convection sur la distribution thermique peut être négligé ;
- La chaleur latente de fusion ne modifie pas l’interface pour des vitesses de translation inférieures à $50 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$. Les vitesses de translation étant comprises entre $0,5$ et $2 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ dans ce travail nous autorisent à négliger cet effet ;
- La diminution du diamètre intérieur des blocs d’Inconel permet de diminuer les contraintes thermiques ;
- L’augmentation de la longueur de la zone basse permet de diminuer les contraintes thermiques.

En résumé, c’est l’augmentation du facteur de forme (longueur L sur diamètre d) qui permet de diminuer les contraintes des cristaux. Par ailleurs, la modélisation de la croissance de KCl indique que la transparence étendue des cristaux dans l’infra-

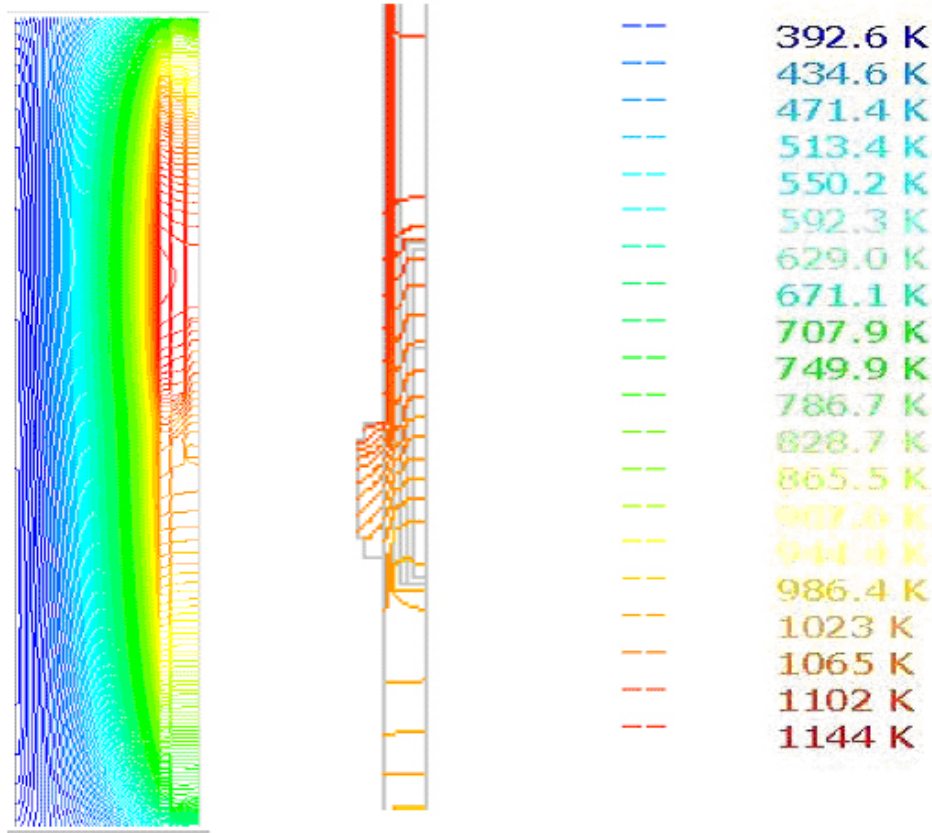


Figure I.2.4 – Profil axisymétrique stationnaire $T(r,z)$ global et local du four Bridgman-Stockbarger présenté figure I.2.1. Cette modélisation a été réalisée pour un tirage de KCl contenu dans un creuset de silice de diamètre intérieur 8 mm, d'épaisseur 2 mm et de hauteur 10 cm. Les puissances des deux unités de chauffage sont respectivement de : $P_{haut} = 151$ W, $P_{bas} = 97$ W.

rouge moyen à des conséquences importantes sur la position de l'interface. En effet, toutes choses étant égales par ailleurs, un cristal de KCl traité comme transparent présente une interface localisée 3 mm en dessous de celle du cristal traité comme semi-transparent, reflétant l'importance de la radiation comme mode de transport de chaleur.

Ces considérations ont inspiré la construction du deuxième four Bridgman-Stockbarger, dans lequel les deux zones de ce four ont été rallongées, passant respectivement pour la zone haute de 30 à 40 cm et pour la zone basse de 30 à 50 cm. Par ailleurs, le rayon interne de l'Inconel a été diminué tandis que la longueur des isolants thermiques a été augmentées.

3 Bilan et discussions des résultats de croissance obtenus

3.1 Rappel du protocole expérimental et des conditions de croissance

En résumé, le tirage d'un monocristal de KPb_2Cl_5 , de Tl_3PbCl_5 ou de Tl_3PbBr_5 comporte les étapes suivantes :

Préparation des poudres : Mélange manuel des poudres à froid au sein d'une boîte-à-gants dans les proportions correspondant à la stoechiométrie du composé souhaité. Les poudres sont ensuite transvasées dans une ampoule en silice, qui est montée sur la rampe à traitement thermique.

Séchage et traitement thermique : La poudre est ensuite séchée sous vide secondaire (10^{-8} - 10^{-7} atm) lors de paliers successifs en température entre 50 et 100°C pendant 48 h. Après cette étape de séchage, plusieurs traitements thermiques et purges (80°C à $\approx 330^\circ\text{C}$) suivis de purges sous HX sont réalisées. L'ensemble de ces étapes dure environ une semaine et se termine par le scellement de l'ampoule sous HCl dans le cas des chlorures ou sous Ar pour celui des bromures.

Croissance cristalline : L'ampoule est ensuite placée dans un creuset en silice à l'intérieur d'un de nos fours verticaux pour y subir une translation dans le gradient thermique du type de la figure I.2.1. Les vitesses de translation utilisées sont de l'ordre de $2 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ dans le cas d'une solidification normale ayant pour seul objectif de purifier le produit commercial et de $0,5 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ dans le cas d'une croissance de cristal en vue de l'application laser.

L'étape de solidification normale doit être répétée en moyenne 3 fois. Il est alors possible d'obtenir un monocristal de bonne qualité. Le délai entre le début de la synthèse et l'obtention du monocristal est d'environ 2 mois.

3.2 Cristaux élaborés

L'application de ce protocole a permis l'obtention de monocristaux de taille centimétrique de KPb_2Cl_5 , de Tl_3PbCl_5 ou de Tl_3PbBr_5 purs et dopés Er^{3+} comme l'attestent les photographies I.3.1, I.3.6 et I.3.3 :

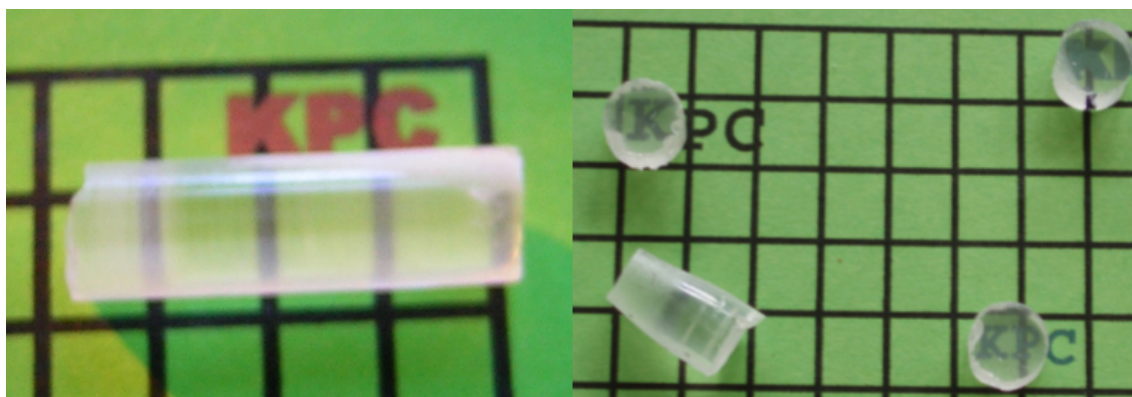


Figure I.3.1 – A gauche : Photographie d'un cristal de KPb_2Cl_5 pur, brut de croissance (graduation 5 mm). A droite : photographie de plusieurs tranches de monocristaux de KPb_2Cl_5 dopés Er^{3+} .

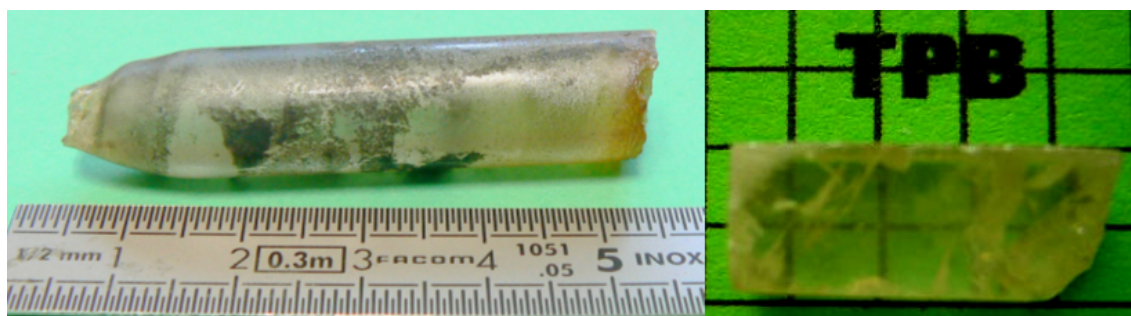


Figure I.3.2 – A gauche : photographie d'un cristal de Tl_3PbBr_5 brut de croissance de 12 mm de diamètre. En surface de ce cristal est observé une fine couche de couleur noire, témoignant de la présence d'impuretés carbonées dans le bain fondu. Cette monocouche s'enlève aisément avec de simple gant en latex et aucune pollution n'est observée en volume. A droite : photographie d'un monocristal poli de Tl_3PbBr_5 . Les rayures observées sont apparues lors de l'étape de polissage manuel (graduation 3 mm).

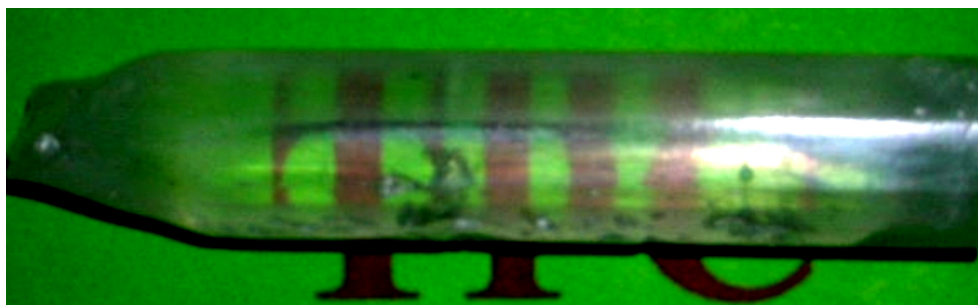


Figure I.3.3 – Photographie d'un cristal de Tl_3PbCl_5 brut de croissance de 12 mm de diamètre et de ≈ 60 mm de long.

3.2.1 Facettes

Lors de la cristallogénèse, la vitesse de croissance n'est pas toujours la même entre les différents plans cristallins. Un modèle bidimensionnel simple identifia un paramètre, noté α et connu aujourd'hui sous le nom de paramètre de Jackson [22], qui permet l'estimation de la rugosité de chaque plan. Cette rugosité d'un plan atomique est un facteur important car elle conditionne en partie la vitesse de croissance de ce plan. L'expression de ce paramètre est la suivante :

$$\alpha = \frac{\Delta S_{fus}}{R} \cdot \frac{\eta_1}{Z} \text{ avec } Z = \eta_1 + \eta_0$$

où ΔS_{fus} , R , η_0 , η_1 et Z représentent respectivement l'entropie de fusion, la constante des gaz parfaits, le nombre de plus proches voisins dans le plan inférieur au plan de croissance, le nombre de plus proches voisins dans le plan de la surface et le nombre de plus proches voisins dans le cristal. La signification du facteur η_i est représentée schématiquement figure I.3.4.

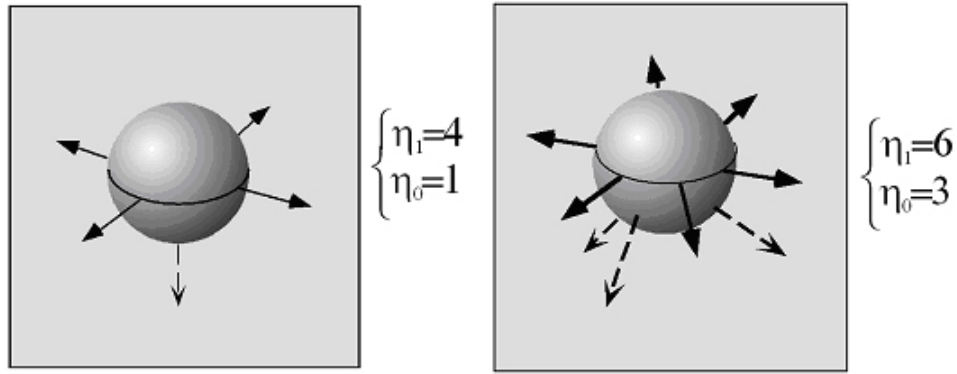


Figure I.3.4 – Représentations schématiques d'un atome sur le plan de croissance illustrant la signification du facteur η_i pour une structure cubique simple à gauche et une structure cubique à face centrée à droite.

Ce facteur de Jackson comprend donc un terme thermodynamique (identifiable par DSC) et un facteur géométrique (lui-même aussi thermodynamique puisqu'il s'agit de structures d'équilibre) qui dépend de la nature du plan. Un modèle de champ moyen prédit, en bon accord avec l'expérience, une singularité pour un α critique $\alpha_c=2$. Lorsque $\alpha < 2$, la surface est rugueuse et la croissance ne nécessite pas d'énergie d'activation tandis que pour des valeurs importantes de α , la surface est lisse et la croissance nécessite donc de passer une barrière d'activation (création d'un nouveau plan atomique). Il apparaît alors qu'une faible entropie de fusion entraîne une interface rugueuse et une croissance homogène, isotrope, rapide avec une faible surfusion. A l'opposé, lorsque l'entropie de fusion est importante, les faces denses sont lisses. Ainsi, la création d'un nouveau plan atomique nécessite le franchissement d'une barrière d'activation rendant la croissance de ces faces plus lentes, ce qui favorise la formation de facettes (Figure I.3.5).

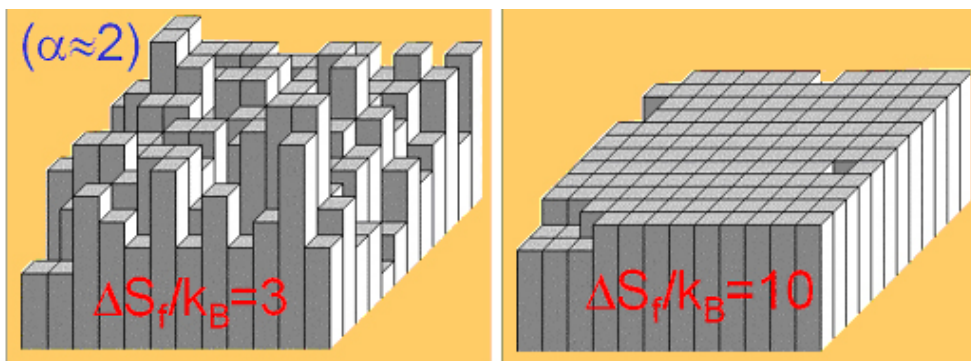


Figure I.3.5 – Schéma représentant une interface de croissance rugueuse et une interface lisse.

Cependant, l'influence de ces facettes sur la croissance cristalline est modérée dans le cas des matériaux dopés. Ces facettes présentent des coefficients de partage du dopant différents de celui du cristal, ce qui peut aboutir à des variations de concentrations parfois importantes, pouvant générer des contraintes. Nous n'avons jamais observé ce type de comportement sur nos monocristaux.

Nous avons pu observer ce type de facettes sur les composés Tl_3PbCl_5 , Tl_3PbBr_5 et KPb_2Cl_5 purs (figure I.3.6), ce qui est en accord avec les entropies de fusion élevées¹ que nous présenterons dans le prochain chapitre.

Par ailleurs, le diamètre du cristal entre aussi en compte dans la formation de ces facettes. En effet, dans le cas de KPb_2Cl_5 des facettes ont été observé exclusivement sur des monocristaux de faible diamètre ($\approx 3,6$ mm).



Figure I.3.6 – Photo d'un cristal de Tl_3PbBr_5 pur brut de croissance (graduation 5mm). Il est possible de distinguer la facette sur la face supérieure du cristal.

¹D'après son expression, le facteur de Jakson est élevé pour des systèmes présentant des entropies de fusion importantes. De tels systèmes auront donc tendance à former des facettes. Les valeurs des entropies de fusion de nos composés sont relativement élevées, 10,4, 10 et 7,9 R pour Tl_3PbCl_5 , Tl_3PbBr_5 et KPb_2Cl_5 , respectivement.

3.2.2 Inclusions et bulles

Comme le montre la Figure I.3.7 avons observé sur plusieurs de nos cristaux la présence de bulles à la périphérie du cristal. La présence de ces bulles pourrait s'expliquer par :

- L'existence d'un gaz dissous, probablement HCl ou Ar, dans le bain fondu. La solubilité du gaz, plus faible en général dans le solide que dans le liquide, conduit à l'accumulation de ce dernier dans le liquide au niveau de la périphérie. Il peut alors se former une couche de liquide sursaturée en gaz aboutissant à la formation de bulles pouvant être emprisonnées dans le cristal.
- L'existence de réaction redox aboutissant à la formation de gaz. Les diagrammes d'Ellingham nous indiquent que la formation de PbCl_4 et de PbBr_4 gazeux accompagnée de la réduction du plomb sont thermodynamiquement favorisées au-dessus de 300°C .
- L'existence de gaz adsorbé sur les parois de silice qui entraînerait une nucléation de bulles par diffusion de surface au cours de la croissance.

La nature du gaz n'ayant pu être déterminé, il est difficile de conclure sur le processus responsable de la production de ces bulles. La troisième hypothèse est cependant la plus cohérente avec nos observations expérimentales puisque :

- des analyses MEB² de cristaux de KPb_2Cl_5 et Tl_3PbBr_5 ont mis en évidence l'absence de région présentant des agrégats de plomb métallique, en particulier dans les pores. L'hypothèse redox apparaît donc peu probable ;
- les inclusions se localisent toujours à la périphérie du cristal, soulignant le caractère local de formation de bulle au niveau de la paroi de l'ampoule de quartz. La seconde hypothèse semble donc aussi peu probable.

Notons enfin, qu'une relation entre le temps d'exposition au HCl et la quantité de bulles a été clairement mis en évidence dans le cas de KPb_2Cl_5 . De plus, il a été observé que l'utilisation d'un creuset en silice différent pour le traitement thermique et la croissance cristalline diminuait considérablement et même empêchait l'apparition de bulles (Figure I.3.8) suggérant que la troisième hypothèse est la plus réaliste.



Figure I.3.7 – Photographie d'un cristal de Tl_3PbCl_5 présentant des bulles sur sa périphérie.

²MEB : Microscopie Electronique à Balayage

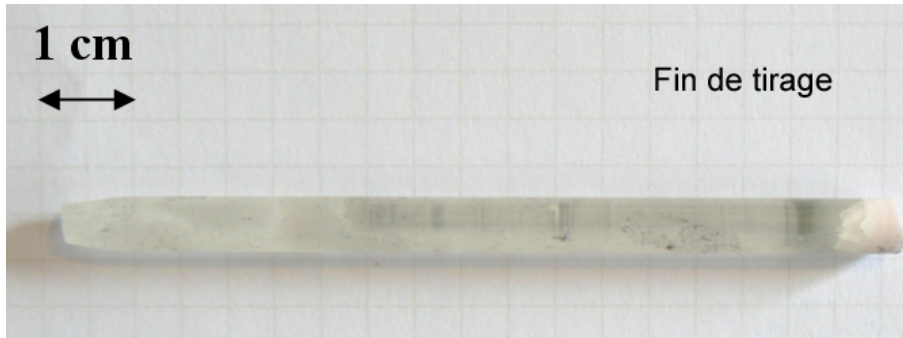


Figure I.3.8 – Photographie d'un cristal de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ brut de croissance ne présentant pas de bulles. On notera l'aspect polycristallin du dernier demi centimètre du cristal provoqué par une concentration en Er^{3+} trop importante dans le bain. Cet enrichissement du bain en ions de terre rare est provoqué par la ségrégation.

3.2.3 Incorporation du dopant

La réalisation de cristaux laser performants dans l'infrarouge moyen passe par le dopage de matrices pures par des espèces optiquement actives : ions de terre rare ou métaux de transition. Un tel processus introduit nécessairement une énergie de déformation élastique limitant le taux dopage maximum dans la matrice hôte. Afin d'aborder ce problème, nous décrirons dans un premier temps le type de défaut ponctuel attendu puis nous discuterons les résultats expérimentaux en nous focalisant sur le phénomène de ségrégation.

Discussion sur les différents types de défauts possibles

Au cours de ce travail, nous avons essayé de doper des halogénures mixtes de plomb de formule générale $\text{A}_n\text{Pb}_m\text{X}_{n+2m}$ (avec $\text{A}^+ = \text{Tl}^+, \text{K}^+$ et $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) par un cation trivalent de terre rare TR^{3+} . Les trois matrices étudiées présentent des caractères voisins (structure dense, réseau tridimensionnel, même type de cation...). C'est pourquoi nous traiterons ce problème de manière générale.

Afin de maintenir la stabilité du cristal, la substitution des cations par TR^{3+} doit satisfaire les principes suivants [23] :

- Conservation du nombre de sites ;
- Conservation de masse ;
- Conservation de charge maintenant l'électroneutralité du réseau.

La substitution du Pb^{2+} et/ou du cation A^+ par le cation TR^{3+} susceptibles d'assurer l'électroneutralité du réseau cristallin sont, en notation Kröger-Vink³ :

³Cette notation est couramment utilisée pour décrire les défauts ponctuels dans les cristaux. De manière générale le défaut est noté sous la forme A_p^c où :

- A représente la nature chimique de l'espèce : ion, électron (e) ou lacune (V) ;
- p représente la position cristallographique occupé par ce défaut. Ainsi V_{Pb}'' indique qu'un plomb

$$TR_A + V_{Pb}'' \quad (I.3.1)$$

$$TR_A + 2V_A' \quad (I.3.2)$$

$$TR_A + 2X_i' \quad (I.3.3)$$

$$TR_A + 2Pb_{Pb}' \quad (I.3.4)$$

$$2TR_{Pb} + V_{Pb}'' \quad (I.3.5)$$

$$TR_{Pb} + V_A' \quad (I.3.6)$$

$$TR_{Pb} + V_A' \quad (I.3.7)$$

$$TR_{Pb} + Pb_{Pb}' \quad (I.3.8)$$

Les défauts I.3.3 et I.3.7 requièrent des espaces interstitiels assez gros pour accueillir des ions halogénures (de configuration électronique ns^2np^6) ainsi que des pressions partielles en gaz X_2 élevées pendant la synthèse. La première condition pourrait éventuellement être vérifiée (même si les structures étudiées sont toutes denses), mais jamais la seconde, car les teneurs résiduelles en H_2 de nos gaz HX aboutissent à des pressions partielles d' X_2 de l'ordre de 10^{-8} - 10^{-6} atm. Ces pressions partielles en X_2 semblent trop faibles pour aboutir à l'insertion d'anion halogénures en position interstitielle.

D'après les diagrammes d'Ellingham, les défauts de compensation de charge électronique I.3.4 et I.3.8 ne sont pas thermodynamiquement favorisés sous atmosphère d' HX , puisque le plomb est stable à l'état d'oxydation 2^+ . De plus, $E_g(KPC) \approx 4.79$ eV [24], $E_g(TPC) \approx 4$ eV, $E_g(TPB) \approx 4$ eV.

Il reste donc les défauts I.3.1, I.3.2, I.3.5 et I.3.6, que l'on ne peut pas écarter définitivement avec les concepts empiriques d'électronégativité, de polarisabilité dipolaire et de rayon ionique. Les défauts I.3.1 et I.3.6 correspondent à une formule chimique nominale $A_{n-x}Pb_{m-x}TR_xX_{n+2m}$, le défaut I.3.5 à $A_nPb_{m-3x/2}TR_xX_{n+2m}$ et le défaut I.3.2 à $A_{n-3x}Pb_mTR_xX_{n+2m}$. Comme les énergies libres de Gibbs de formation de ces défauts sont inconnues, et qu'il n'est pas exclu que plusieurs types de défauts coexistent, nous avons décidé de doper la matrice sans a priori sur le défaut formé. Expérimentalement, cela se traduit lors des pesées initiales par le mélange direct de la matrice pure $A_nPb_mX_{n+2m}$ et du trihalogénure de terre rare TRX_3 en quantité x . Il en résulte nécessairement un excès de cations A^+ et Pb^{2+} (résultant des défauts I.3.1, I.3.2, I.3.5 et I.3.6), qui doivent pouvoir migrer à l'interface de solidification. Les conditions expérimentales imposées au système doivent

a été remplacé par une lacune ;

- c caractérise la charge effective du défaut par rapport au cristal c'est-à-dire la différence entre la nouvelle charge du site occupé par le défaut avec celle attendue pour le cristal parfait. Pour symboliser ces charges effectives, on utilise le formalisme suivant : un point (\bullet) indique une charge positive, une apostrophe ($'$) une charge négative et une croix (\times) une charge nulle. En reprenant le défaut précédent il apparait que la lacune située sur le site de plomb possède une charge effective doublement négative.

être judicieusement choisies afin de permettre cette diffusion (vitesse de croissance lente, en générale plus lente que leur vitesse caractéristique de diffusion). En fait, la coexistence et les teneurs relatives de tous ces défauts dépendent d'une multitude de paramètres expérimentaux définissant le processus de transformation chimique depuis la pesée des poudres jusqu'au refroidissement du cristal à température ambiante, et que l'on regroupe en général sous la dénomination d'histoire thermique du système. Dans tous les cas néanmoins, ces conditions expérimentales doivent être de nature à laisser impérativement l'excès cationique diffuser à l'interface de cristallisation. Dans un bain fondu de KPb_2Cl_5 , $D(\text{Pb}, 450^\circ\text{C}) \approx 0,34 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ donne un ordre d'idée de la vitesse de translation typiquement de l'ordre de $\approx 0,6 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ pour un cristal de rayon 4 mm.

Estimation du coefficient de partage effectif

Par ailleurs, il existe une différence de solubilité de TR^{3+} entre le bain fondu et le cristal, qui s'exprime par un coefficient de partage entre ces deux phases. L'origine microscopique de ce coefficient de partage effectif se trouve dans les différences de structure entre les phases solide et liquide ainsi que dans un certain nombre de processus cinétiques et thermodynamiques (figure I.3.9).

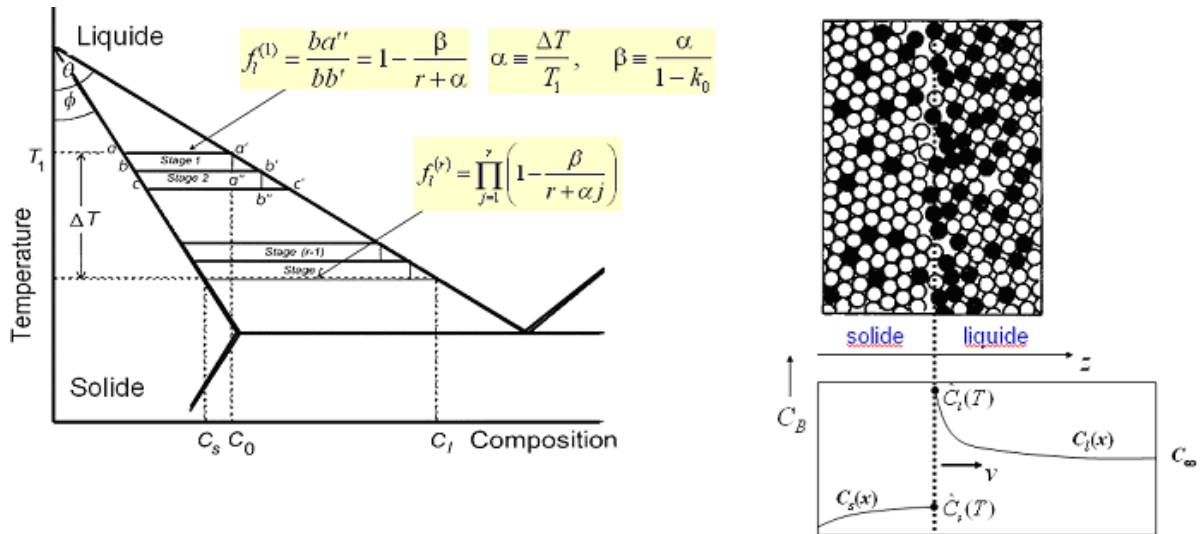


Figure I.3.9 – A gauche : Diagramme simplifié température-concentration illustrant le processus de ségrégation pour un système présentant un coefficient de partage inférieur à 1.

f_i^j représente la fraction au i^{me} palier de cristallisation.

A droite : Illustration de ségrégation à l'échelle microscopique (en haut) pour un coefficient de partage inférieur à 1 qui conduit (en bas) à un enrichissement en soluté du liquide par rapport au cristal.

A $t=0$, l'ensemble du système est composé du liquide en fusion contenant une concentration C_0 ($t=0$) en terres rares que l'on suppose uniforme dans l'ensemble

du bain (malgré l'existence d'un gradient de température). Lors de la solidification, la fraction de dopants s'incorporant dans la matrice définit le coefficient de partage effectif k_{eff} :

$$k_{eff} = \frac{C_{sol}}{C_{liq}}$$

où C_{sol} et C_{liq} représentent les fractions molaires de TR^{3+} au sein du cristal et du bain fondu. Comme ce coefficient est dans notre cas inférieur à 1, le liquide s'enrichit en soluté TR^{3+} au cours de la solidification, si bien que le cristal formé en fin de solidification devient plus concentré en ions dopants (figure I.3.10). Cette variation de la fraction molaire solutale dans le liquide est un processus important, puisqu'il peut engendrer une instabilité morphologique de l'interface de croissance, induite par le couplage thermosolutal, qui entraîne un abaissement de la température de fusion du liquidus au voisinage de l'interface (figure I.3.9, à gauche).

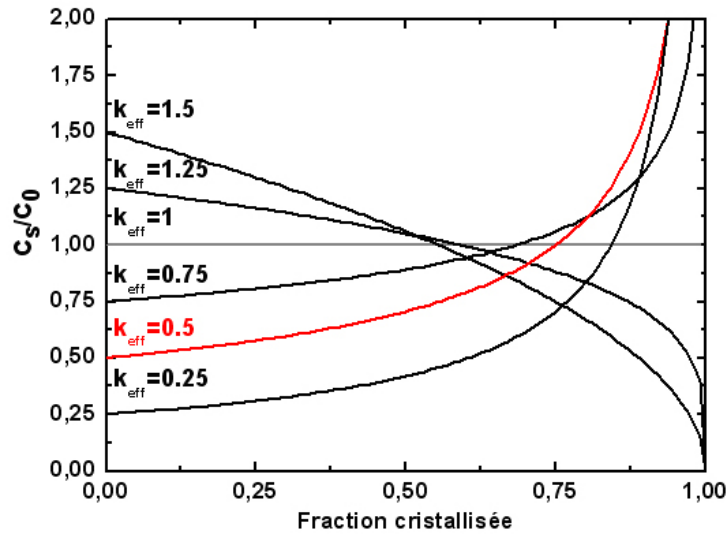


Figure I.3.10 – Dépendance théorique de la concentration en ions dopants en fonction de la fraction cristallisée d'après la loi de Gulliver-Scheil. La courbe en rouge ($k_{eff} \approx 0,5$) correspond au coefficient de ségrégation effectif de l'ion Er^{3+} dans la matrice KPb_2Cl_5 pour une vitesse de tirage de $0,8 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$.

Moyennant les quatre approximations suivantes, il est possible d'exprimer et de caractériser expérimentalement ce coefficient k_{eff} [25] :

- La diffusion au sein du solide est considérée comme nulle ;
- La diffusion du soluté dans le bain fondu est considérée comme rapide, totale et ne constitue donc pas un facteur limitant à la cinétique d'insertion du dopant ;
- L'interface de croissance est supposée plane et lisse ;
- Les impuretés sont considérées comme isolées et indépendantes les unes des autres.

Il est possible alors d'estimer la variation de concentration en soluté dans le cristal par la loi de Gulliver-Scheil :

$$C_{sol} = k_{eff} C_0 (1 - f_s)^{(k_{eff}-1)}$$

où f_s représente la fraction de liquide cristallisé.

Le coefficient de partage k_{eff} dépend des conditions expérimentales et principalement des vitesses de tirage et de rotation comme l'ont démontré Burton, Prim et Schlichter [26] :

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) e^{\frac{\nu}{D_l} \delta}}$$

où ν représente la vitesse de croissance, D_l le coefficient de diffusion de TR^{3+} dans la phase liquide au voisinage de l'interface, δ l'épaisseur de la couche de diffusion caractéristique au niveau de l'interface où le mélange solutal s'effectue par la seule diffusion et k_0 le coefficient de ségrégation à l'équilibre thermodynamique. k_{eff} varie donc de 1 à k_0 pour des vitesses de croissance allant de 0 à l'infini.

La détermination de la composition chimique de nos cristaux a été réalisée au service central d'analyse du CNRS par la technique de spectrométrie d'émission de plasma (ICP/AES)⁴. Ces mesures nous ont permis d'estimer la concentration d'ions Er^{3+} ou Pr^{3+} dissous dans nos trois matrices et de vérifier la bonne stoechiométrie de nos cristaux. Le même comportement est observé pour ces deux ions de terres rares puisque la solubilité dans nos trois matrices s'avère faible voire quasi-nulle :

- 0,5 à 2 % mol. d' Er^{3+} dans KPb_2Cl_5 ,
- $\approx 0,2$ % mol. d' Er^{3+} dans Tl_3PbBr_5 ,
- 0 % mol. d' Er^{3+} dans Tl_3PbCl_5 .

Ces faibles taux de dopage se traduisent par l'existence d'une région polycristalline présentant une couleur rosâtre toujours observée en fin de croissance (Figure I.3.8). Dans cette région la quantité importante d'ions Er^{3+} , provenant de l'enrichissement du liquide au cours de la croissance ($k_{eff} < 1$), entraîne la cristallisation du massif polycristallin. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons déterminé k_{eff} pour une vitesse de translation de $0,8 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ à partir de spectres d'absorption de l'ion Er^{3+} et couplé à des mesures ICP/AES. La valeur obtenue de ce coefficient est $\approx 0,5$. Par ailleurs, certains auteurs affirment que le coefficient de partage diminue pour la matrice KPb_2Cl_5 lorsque la taille de la terres rares augmente. Il passerait ainsi d'une valeur proche de l'unité pour l' Yb^{3+} à une valeur de 0,15 pour le Nd^{3+} [27]. Pour expliquer ce comportement, les auteurs comparent les rayons ioniques des différentes terres rares avec le rayon du plomb 2+ en se basant sur les rayons ioniques calculés par Shannon et Prewitt [28]. Cette argumentation est discutable, d'autant plus que la structure cristalline des trihalogénures de terres rares $TRCl_3$ et le nombre de coordination des cations TR^{3+} dans ces composés changent dans la série lanthanidique. En effet, il existe trois structures stables pour ces composés :

⁴ICP-AES : Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif.

- Une structure de type UCl_3 ($\text{P6}_3/\text{m}$) où le cation trivalent présente une coordination 9. Cette structure est adoptée pour $\text{TR} = \text{La}, \text{Gd}$;
- Une structure de type PuBr_3 (Cmcm) dans laquelle le cation trivalent présente une coordination 8. Seul le chlorure de terbium trivalent adopte cette structure ;
- Une structure de type YCl_3 ($\text{C2}/\text{m}$) où le cation trivalent présente une coordination 6. Cette structure est adoptée pour $\text{TR} = \text{Dy} - \text{Lu}$ (Dysprosium au Lutécium).

Dans le cas de Tl_3PbBr_5 , il n'a pas été possible d'estimer ce coefficient en raison de la faible quantité d'ion de terres rares incorporée.

Le tableau I.3.3 résume les taux de dopage publiés dans la littérature ainsi que les coefficients de ségrégation effectifs connus pour différents halogénures de plomb. Notons tout d'abord que le taux de dopage maximal décrit pour l'ensemble des terres rares est toujours de l'ordre de 2 à 3 %, valeurs supérieures à celle de nos cristaux. Cependant, il existe souvent des incohérences entre les concentrations annoncées et les propriétés optiques observées. Par exemple, Bowman [35] obtient lors de tests lasers une absorption du rayonnement de pompage 4 fois inférieure à celle attendue pour la concentration qu'il annonce. La concentration retrouvée à partir de cette valeur d'absorption est alors plus proche de celle que nous avons obtenu.

Nous avons donc cherché à nous renseigner sur la qualité et la quantité d'ions Er^{3+} présente dans des monocristaux commerciaux de KPb_2Cl_5 , les concentrations maximales annoncées sur le site de Moltech GmbH⁵ étant de l'ordre de 2 % molaires en Er^{3+} . Nous avons alors effectué une commande pour un monocristal de KPb_2Cl_5 : 1% Er^{3+} . En demandant des renseignements sur les concentrations réelles en ions Er^{3+} , il est apparu que contrairement à ce qui était annoncé la concentration en ions Er^{3+} devait être en réalité de l'ordre de 0,6 % molaire, valeur beaucoup plus compatible avec nos données expérimentales. Finalement, nous n'avons pas pu tester ces cristaux "commerciaux" car la société MolTech, après avoir reculé le délai de 6 mois, n'a pas été en mesure de nous livrer.

⁵www.mt-berlin.com

Matrice	TR ³⁺	% bain fondu	Gradient	$v_{translation}$	Quantité finale mesurée (technique utilisée)	Commentaires des auteurs
PbCl₂						
Basiev [5]	Tb ³⁺	0,2 - 1 mol%		2 - 7 mm·h ⁻¹	?	Si C > 0,5 % molaire en TR la croissance de monocristaux de taille centrimétrique devient impossible
KPb₂Cl₅						
Isaenko [27]	TR ³⁺		20°C·cm ⁻¹	2 - 4 mm·h ⁻¹		k _{Nd} = 1, k _{Yb} = 0,15
Tkachuk [32]	Nd ³⁺	Quelques %	50°C·cm ⁻¹	2 - 4 mm·h ⁻¹	0,5 %	k = 0,86 (Xray cameka)
Jenkins [31]			0,1°C·h ⁻¹	2 - 4 mm·h ⁻¹	0,88; 4,9 et 7,4·10 ¹⁹ ions/cm ³	Cristal craque + impuretés polycristallines
Nostrand [34]	Dy ³⁺	1%	20°C·cm ⁻¹		10 ²⁰ ions/cm ³	k = 0,56
Tkachuk [33]		3%	20°C·cm ⁻¹			k = 1 (cameka)
Nostrand [34]		3%	20°C·cm ⁻¹		0,76 - 1,59 %mol	0,76 % à 0,93 %mol : bonne qualité optique 1,17 %mol : qualité médiocre 1,96 %mol : qualité mauvaise
Tkachuk [36]			50°C·cm ⁻¹	2 - 4 mm·jour ⁻¹	0,6 à 3 % at	k _{ER} = 0,5
Condon [10]			15°C·cm ⁻¹	0,36 mm·h ⁻¹	3,0·10 ¹⁹ à 4,2·10 ¹⁹ ions·cm ⁻³ ; 0,7 % à 0,9 %	k = 0,5
Roy [8]		5 %mol	5°C·cm ⁻¹		Absorption : 1,1 à 2,3·10 ²⁰	Synthèse sous vide, pas de bulle Bande d'eau intense sur spectre d'absorption k _{eff} = 0,5
RbPb₂Cl₅						
Okhrimchuk [37]	Pr ³⁺	2,7 %			0,27·10 ²⁰ (ICP) : 0,67 %	Non coloré, pas de bulle Laser à 2,3 μm, pompe à 1,45 μm en pulsé
KPb₂Br₅						
Rademaker [38]	Nd ³⁺		10 à 20°C·cm ⁻¹	1 mm·h ⁻¹	5,59·10 ¹⁸ ions·cm ⁻³ (0,14 %) 9,38·10 ¹⁸ ions·cm ⁻³ (0,23 %)	
Hommerich [39]	Dy ³⁺	2,1 %	10°C·cm ⁻¹	1 mm·h ⁻¹	4,2·10 ¹⁹ ions·cm ⁻³ (ICP) = 1,1 %mol	Région claire avec absence de fracture
Hommerich [40]	Er ³⁺	2 %		1 - 2 mm·h ⁻¹	0,28 %mol	Présence d'impuretés

Tableau I.3.3 – Tableau regroupant les concentrations en ions de terres rares obtenues dans différents chlorures ou bromure de plomb.

Pour conclure provisoirement sur ce taux maximal d'insertion d'ions Er^{3+} dans la matrice KPb_2Cl_5 , nous avons entrepris de faire croître des monocristaux en ne faisant varier que la concentration d'ions Er^{3+} dans le bain initial. En effet, il existe une concentration critique à partir de laquelle la croissance de monocristaux de taille centimétrique utilisable pour une application laser n'est plus possible. En augmentant progressivement la concentration en Er^{3+} dans le bain du cristal cette limite est atteinte de plus en plus rapidement, diminuant alors la hauteur de monocristal disponible. Cette étude toujours en cours semble indiquer qu'il n'est pas possible de faire croître des monocristaux lorsque la concentration en Er^{3+} dans le bain dépasse 2 %. En effet, pour une telle concentration une mosaïque de petits monocristaux de tailles millimétriques est rapidement observée.

Pour toutes ces matrices, la solubilité des ions Er^{3+} est donc limitée. Une hypothèse que nous formulons pour l'instant est liée à la dimensionnalité du réseau formé par les polyèdres élémentaires (puisque ce sont toutes des matrices doubles de Pb^{2+} à coordinence N.C. = 7 ou 8). En effet, dans le cas des basses dimensionnalités (en particulier 1D), la solubilité serait non négligeable car les halogénures se trouvant autour de la lacune formée auraient la possibilité stérique de relaxer, tandis que dans le cas des dimensionnalités élevées⁶, elles ne pourraient pas en faire autant. Notons toutefois que cette hypothèse de dimensionnalité ne peut expliquer à elle seule les difficultés de dopage rencontrés puisque le même comportement a été observé dans la matrice CsCdBr_3 [29] qui présente pourtant une structure de caractère unidimensionnel.

Dans le but de favoriser l'insertion de la terre rare, nous avons alors effectué des essais de codopage. La première expérience a porté sur le système $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Pr}^{3+}$. Nous avons comparé la quantité d'ions de terres rares incorporés dans cette matrice dans le cas d'un simple dopage 1 % molaire Pr^{3+} et d'un codopage 1 % molaire $\text{Ag}^+-\text{Pr}^{3+}$. Afin qu'une comparaison puisse être effectuée les conditions expérimentales de purification, synthèse et de tirage ont été strictement conservées. Ce premier test semble indiquer que l'introduction de l'ion Ag^+ comme compensateur de charge ne permet pas d'augmenter la concentration en ions de terres rares, puisque la concentration en Pr^{3+} dans le cristal codopé est deux fois plus faible que pour le cristal monodopé, $1.05 \cdot 10^{19}$ et $2.15 \cdot 10^{19}$ ions Pr^{3+} par cm^{-3} , respectivement. Notons toutefois, que le cristal codopé présente une meilleure qualité cristalline que le cristal simplement dopé Pr^{3+} . Cependant, il est délicat d'attribuer cette différence de qualité cristalline à la présence d'ions Ag^+ puisqu'elle peut aussi résulter de la concentration plus faible en ions Pr^{3+} dans l'échantillon codopé.

Le dopage des matrices chlorures semble donc être un point critique pour la réalisation de laser dans l'infrarouge moyen. En effet, il apparaît à la suite de cette étude que les chlorures de plomb, qui présentent l'avantage d'être non hygroscopiques, ne peuvent pas incorporer un taux élevé de dopants.

⁶Nous verrons dans le prochain chapitre que ces trois composés ont une structure dense présentant un caractère tridimensionnel marqué.

4 Conclusion

Nous avons donc montré dans ce chapitre qu'il était possible de faire croître par la méthode de Bridgman-Stockbarger des monocristaux centimétriques purs de Tl_3PbCl_5 , de Tl_3PbBr_5 et de KPb_2Cl_5 à condition de disposer d'halogénure de plomb de très haute pureté. Pour cela un protocole expérimental basé sur des traitements thermiques répétés sous atmosphère de HX et sur des solidifications normales a été développé. En outre, dans le but d'optimiser la croissance cristalline, la réactivité chimique sous HX des différents matériaux a été évalué au moyen de diagrammes d'Ellingham. Ces diagrammes nous ont permis, d'une part, de déterminer que les ions de terres rares sont, dans nos conditions de synthèse, stables à l'état trivalent, et d'autre part, que le creuset en silice est bien adapté à ce type de croissance. Par ailleurs, une modélisation de la croissance de ces composés, originaux par leur large fenêtre de transparence dans le moyen infrarouge, a été mise à profit pour optimiser la géométrie des fours de croissance. Enfin, nous avons pu mettre en évidence une corrélation entre le temps d'exposition sous HX des matériaux et la présence de bulles. En changeant de creuset entre l'étape de synthèse et l'étape de croissance, il a ainsi été possible de réduire à néant la présence de bulles dans nos cristaux.

Grâce aux résultats obtenus, il est désormais possible de faire croître des monocristaux de Tl_3PbBr_5 et de KPb_2Cl_5 dopés de quelques pourcents molaires par des ions Er^{3+} ou Pr^{3+} . Le taux maximal d'insertion des ions de terres rares semble cependant faible et des études sont encore en cours pour déterminer précisément ce taux maximal pour les différents ions de terres rares prometteurs dans cette problématique. Pour tenter de contourner ce problème nous envisageons aussi de codoper les cristaux avec un cation monovalent jouant le rôle de compensateur de charge. Cette voie devra être approfondie même si le premier résultat portant sur un codopage Ag^+ , Pr^{3+} dans la matrice Tl_3PbBr_5 s'est avéré peu concluant.

Nous allons à présent décrire les propriétés physiques de ces différents matériaux et nous justifierons à posteriori certains paramètres de croissance comme les faibles vitesses de translation (limitation des gradients thermiques).

Bibliographie

- [1] M. Lebl, J. Trnka "Entfernung von sauerstoffhaltigen Anionen aus Alkalihalogenen", Zeit. für Phys., 186 (1965) p 128 ;
- [2] Willemsen, "Crystal growth of pure and impurity-doped lead chloride single crystals from melt", J. of Sol. Stat. Chem. 3 (1971) p 567
- [3] J. Eckstein, R Nitsche, J Trauth, R Gutmann "Purification of lead chloride for use as high solvent in the growth of crystals of II-VI compounds", Mat. Res. Bull. 23 (1988) p 813
- [4] a) K. Nitsch, M. Dusek, K. Polak, M. Rodova "Ternary alkali lead chloride : Crystal growth, crystal structure, absorption and emission properties" Progress in Crystal Growth and Characterization, 30 (1995) p 1
 b) K. Nitsch, A. Cihlar, Z. Malkova, M. Rodova, M. Vanecek "The purification and preparation of high purity PbCl_2 and ternary alkali lead chloride" J. of Cryst. Growth 131 (1993) p 612
- [5] T. T. Basiev "The purification, crystal growth, and spectral luminescent properties of $\text{PbCl}_2 : \text{RE}$ " Opt. Mater. 25 (2004) p 295 ;
- [6] P. Ramamurthy, E.A Secco, M Badri "Studies on metal hydroxy compounds.X. Thermal analyses, decomposition kinetics, and infrared spectra of lead halide (Cl,Br,I) derivatives" Can. J. of Chem., 49 (1970) p 2617
- [7] H.Posiadlo, "Phase equilibria in the binary system PbO-PbCl_2 ", Journal of Thermal Analysis, 37 (1991), p 613
- [8] U.N. Roy, Y. Cui, M. Guo, M. Groza, A. Burger, G. J. Wagner, Timothy J. Carrig, S.A. Payne "Growth and characterization of Er-doped KPb_2Cl_5 as laser host", J. of Cryst. Growth 258 (2003) p 331
- [9] M. Voda, M. Al-Saleh, G. Lobera , R. Balda, J. Fernandez "Crystal growth of rare-earth doped ternary potassium lead chloride single crystals by the Bridgman method", Opt. Mater., 26 (2004) p 359
- [10] N.J. Condon, S.O Connor, S.R. Bowman "Growth and characterization of single crystal $\text{Er}^{3+} : \text{KPb}_2\text{Cl}_5$ as a mid-infrared laser material", J. of Cryst. Growth, 291 (2006) p 472 ;
- [11] Y. I. Yvashentsev, V.I. Ivantsova "Chemistry of the reaction of lead(II) oxide with some chlorinating agents", Russian J. of Inorg. chem., 12 (1967) p 455
- [12] M. Velázquez, A. Ferrier, J.P. Chaminade, B. Menaert, R. Moncorgé "Growth and thermodynamic characterization of pure and Er-doped KPb_2Cl_5 ", J. of Cryst. Growth 286 (2006) p 472
- [13] A. Ferrier, M. Velázquez, X.Portier, J.-L.Doualan and R.Moncorgé " Tl_3PbBr_5 : A possible crystal candidate for middle infrared nonlinear optics", J. of Cryst. Growth 289 (2006) p 357

- [14] S. Legrand "Fabrication de monocristaux de FeCl_2 et d'halogénures divers à l'aide d'un four à gradient et à visée optique", J. of Cryst. Growth 291 (2006), p 472
- [15] J. F. Dupret et N. Van den Bogaert "Modelling Bridgman and Czochralski growth" handbook of Crystal Growth Vol 2 : "Bulk Crystal growth" North Holland (1994) Editeur en chef D.T.J Hurle
- [16] A. Gabriel et A.D. Pelton "Phase diagram measurements and thermodynamic analysis of the PbCl_2 -NaCl PbCl_2 -KCl and PbCl_2 -KCl-NaCl systems " Can. J. of Chem. 63(1985) p 3276
- [17] I.I Ill'yasov, D.G. Bergman, I. G. Berikashvili, L. P. Danilenko " Chemistry of the reaction of lead(II) oxide with some chlorating agents" Russian J. of Inorg. chem. 14 (1969) p 776
- [18] M.Cola, V. Masarotti, R. Riccardi, C. Sinistri "Binary systems formed by Lead Bromide with (Li, Na, K, Rb, Cs and Tl)Br : a DTA and diffractometric study " Zeitschrift für Naturforsch 26 (1971) p 1328
- [19] D. Vizman, I. Nicoara, D. Nicoara " On the factor affecting the isotherm shape during Bridgman growth of semi-transparent crystals", Journal of Crystal Growth, 169 (1996) p 357
- [20] D. Vizman, I. Nicoara, G. Muller " Effects of temperature asymetry and tilting in the vertical Bridgman growth of semi-transparent crystals", J. of Cryst. Growth 212 (2002) p 334
- [21] F. Barvinschi, O. Bunoiu, I. Nicoara , D. Nicoara, J.L. Santailier, T. Duffar " Factor affecting the isotherm shape of semi-transparent BaF_2 crystals grown by Bridgman method", J. of Cryst. Growth 237-239 (2002) p 1762
- [22] K.A. Jakson "Actual concepts of interface kinetics" , 12 International Summer School of Crystal Growth (ISSCG) Berlin 2004 ;
- [23] J.F. Marucco " Chimie des Solide", chapitre 8 "Substitution dans les solides dopages" EDP Science
- [24] V.A. Pustovarov, I.N. Ogorodnikov, S.I. Omelkov, A.A Smirnov, A.P. Yelissev " Exciton and energy transport in crystals KPb_2Cl_5 and RbPb_2Br_5 ", Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A, 543 (2005) p 216
- [25] J.P. Garandet, J.J. Favier, D. Camel "Segregation phenomena in crystal growth from the melt" handbook of Crystal Growth Vol 2 : "Bulk Crystal growth" North Holland (1994) Editeur en chef D.T.J Hurle
- [26] J.A Burton, R.C Prim, W.P. Schlichter " The distribution of solute in crystals grown from melt. Part I. Theoretical", The J. Chem. Phys., 21 (1953) p 1987 ;
- [27] L. Isaenko ; " $\text{RE}^{3+} : \text{MPb}_2\text{X}_5$ (M=K,Rb ; X=Cl,Br) as effective active media for telecommunication amplifiers and laser for UV, VIS and mid-IR range with diode pumping", Présentation lors de la conférence "Mid Infrared Coherent Source (MICS)" Barcelone novembre 2005
- [28] R.D Shannon et C.T. Prewitt, " Effective ionic radii in oxides and fluorides", Acta Crystallographie B, 25 (1969) p 925 ;

- [29] E. Virey, " Etude de nouvelles matrices susceptibles d'émettre dans l'infrarouge moyen entre 3 et $5\mu\text{m}$: Synthèse et caractérisation de CsCdBr_3 " thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble Octobre 1997
- [30] L. Isaenko, A. Yelisseyev, A. Tkachuk, S. Ivanova, S. Vatik, A. Merkulov, S. Payne, R. Page, M. Nostrand "New laser crystals based on KPb_2Cl_5 for IR region" Mater. Sc. and Eng. B 81 (2001) p 188
- [31] N.W. Jenkins, S.R. Bowman, L.B. Shaw, J.R. Lindle "Spectroscopic analysis and laser modeling of neodymium-doped potassium lead chloride" J. of Lum. 97 (2002) p 127
- [32] A.M. Tkachuk, S.E. Ivanova, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, S. Payne, R. Solartz, R. Page, M. Nostrand "Spectroscopic studies of Neodymium-doped Potassium-Lead double Chloride crystals $\text{Nd}^{3+}:\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ ", Opt. and Spectr. 92 (2002) p 89
- [33] A. Tkachuk, S. Ivanova, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, R. Solartz, M. Nostrand, R. Page, S. Payne " Comparative spectroscopic study of the Dy^{3+} doped double chloride and double bromide for telecommunication amplifiers and IR laser", Acta Phys. Pol. 95 (1999) p 381
- [34] N.C. Nostrand, R. H. Page et al. "Optical properties of Dy^{3+} -and Nd^{3+} doped KPb_2Cl_5 ", J. Opt. Soc. Am. B 18 (2003) p 264
- [35] S.R. Bowman, S.K. Searles N. W. Jenkins, S. B. Qadri, E. F. Skelton, J. Ganem " New mid infrared laser based on an erbium activated low phonon energy crystal" présentation lors de The Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO) Baltimore (2001) ;
- [36] A.M. Tkachuk, S.E. Ivanova, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, M.F. Joubert, Y. Guyot, S. Payne "Spectroscopic studies of erbium-doped potassium-lead double chloride crystals KPb_2Cl_5 " : Er^{3+} : 1.Optical spectra and relaxation of excited states of the erbium ion in potassium-lead double chloride crystals", Opt. and Spectr. 95 (2003) p 772
- [37] A.G. Okhrimchuk, L. N. Butvina, E.M. Dianov, N.V. Lichkova, V.N. Zagoronedv, A.V. Shectakov "New transition laser in a $\text{Pr}^{3+}:\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ crystal in the 2,3-2,5 range", Quant. Elect. 36 (2006) p 44
- [38] K. Rademacker, W.F. Krupke, R.H. Page, S. Payne, K. Petermann, G. Huber, A.P. Yelisseyev, L.I. Isaenko, U.N. Roy, A. Burger, K.C. Mandal, K. Nitsch "Optical properties of Nd^{3+} and Tb^{3+} doped KPb_2Br_5 and RbPb_2Br_5 with low non radiative decay" J. Opt. Soc. Am. B 21 (2004) p 2117
- [39] U. Hommerich, E. E. Nyein, J.A. Freeman, P. Amedzake, S.B. Trivedi, J.M. Zavada "Crystal growth and optical properties of Dy-doped potassium lead bromide (KPb_2Br_5)" J. of Cryst. Growth (2005II) p
- [40] U. Hommerich, E. E. Nyein, S.B. Trivedi "Crystal growth, upconversion, and infrared emission properties of Er^{3+} -doped KPb_2Br_5 " J. of Lum. 113 (2005) p 100

Chapitre II

Transition de phase et propriétés physiques

Table des matières

1	Propriétés structurales	71
1.1	Caractérisation structurale des phases basse et haute température de KPb_2Cl_5	71
1.1.1	Généralités sur les composés de type AB_2X_5 (A : cation monovalent, B : Sn^{2+} , Pb^{2+} , X : Cl^- , Br^-)	71
1.1.2	Structure haute et basse température de KPb_2Cl_5	72
1.2	Tl_3PbBr_5	77
1.3	Tl_3PbCl_5	80
1.3.1	Structure basse température de Tl_3PbCl_5	80
1.3.2	Profils de réflexion (ω -scan) et figures de pôles	83
1.4	Bilan des mesures de diffraction des rayons X	85
2	Caractérisation thermodynamique des transitions de phase	87
2.1	Généralités	87
2.1.1	Quelques définitions et rappels sur les transitions de phases	87
2.1.2	Principe des mesures	90
2.2	KPb_2Cl_5	91
2.3	Tl_3PbBr_5	95
2.4	Tl_3PbCl_5	97
2.5	Bilan des mesures de calorimétrie	98
2.6	Transitions proche de l'équilibre ?	99
3	Conclusion sur les transitions de phase : Comparaison des données structurales et thermodynamiques	104
3.1	KPb_2Cl_5	104
3.2	Tl_3PbBr_5	109
3.3	Tl_3PbCl_5	109
4	Propriétés optiques	110
4.1	Spectroscopie de transmission	110
4.1.1	Domaine de transparence	110

4.1.2	Indice de réfraction	111
4.1.3	Impuretés	112
4.2	Spectroscopie Raman	114
4.3	Test de seconde harmonique sur poudres	115
4.3.1	Généralités	115
4.3.2	Etude des composés Tl_3PbX_5	118
4.4	Mesure de dureté	124
5	Microstructures	125
5.1	Généralités	125
5.2	KPb_2Cl_5	126
5.3	Tl_3PbBr_5	131
6	Bilan des propriétés des matériaux étudiés	132
7	Conclusion	136

Table des figures

II.1.1	Schéma simplifié de la structure de KPb_2Cl_5 à température ambiante ($\text{P2}_1/\text{c}$)	73
II.1.2	Structure à température ambiante de KPb_2Cl_5 selon la direction $[100]$, qui montre le réseau pseudo-hexagonal. Cette figure est importante car elle souligne clairement le caractère tridimensionnelle de cette structure.	74
II.1.3	Vue simplifiée de la chaîne formée de $\text{Pb}^{2+}(1)$ et entourée dans la phase basse température par six chaînes ordonnées de $\text{K}^+/\text{Pb}^{2+}(2)$	75
II.1.4	Comparaison des polyèdres de coordination de l'ion $\text{Pb}^{2+}(1)$ des deux phases de KPb_2Cl_5	76
II.1.5	Comparaison des polyèdres de coordination des cations K^+ et $\text{Pb}^{2+}(2)$ des deux phases de KPb_2Cl_5	76
II.1.6	Vues simplifiées de la structure orthorhombique de Tl_3PbBr_5 ($\text{P2}_12_12_1$) projetée selon les orientations $[010]$ et $[100]$	77
II.1.7	Dessins des polyèdres de coordination des cations Pb^{2+} et Tl^+ dans la phase orthorhombique de Tl_3PbBr_5 ($\text{P2}_12_12_1$).	78
II.1.8	Diffractogramme de poudre de Tl_3PbBr_5 obtenue à température ambiante	78
II.1.9	Diffractogramme de poudre de Tl_3PbBr_5 obtenue à 310°C	79
II.1.10	Structure P4_12_12 de Tl_3PbCl_5	81
II.1.11	Profil de réflexion (020) par un monocristal de Tl_3PbCl_5	83
II.1.12	Figures de pôles	85
II.2.1	Transition de phase du premier ordre	88
II.2.2	Transition du second ordre	89
II.2.3	Variations de l'enthalpie libre de Gibbs G en fonction de V	89
II.2.4	Variation de la capacité calorifique exprimée en R	92
II.2.5	Fonctions thermodynamiques de KPb_2Cl_5	94
II.2.6	Degré d'avancement de la transition de phase en fonction de la température	95
II.2.7	Variation du flux de chaleur en fonction de la température enregistré par DSC pour Tl_3PbBr_5	96
II.2.8	Variation de la capacité calorifique de Tl_3PbBr_5 en fonction de la température	97

II.2.9	Flux de chaleur en fonction de la température des monocristaux de Tl_3PbCl_5	98
II.3.1	Variations des paramètres de maille de KPb_2Cl_5 en fonction de la température	105
II.3.2	Eléments diagonaux U_{ii} des facteurs d'agitation thermique des cations (haut) et des anions (bas), affinés en fonction de la température.	107
II.3.3	Schéma d'un chemin de diffusion possible des cations K^+ et $\text{Pb}^{2+}(2)$ déduit de l'anisotropie des vibrations thermiques des anions Cl^-	108
II.4.1	Spectres de transmission des cristaux KPb_2Cl_5 , Tl_3PbCl_5 et Tl_3PbBr_5 . . .	111
II.4.2	Comparaison de plusieurs spectres d'absorption enregistrés au moyen d'un FTIR. Toutes les intensité ont été normalisées par l'épaisseur de l'échantillon.	113
II.4.3	Variation de la quantité d'impuretés contenues dans deux cristaux de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Er}^{3+}$ en fonction de la concentration molaire en ions Er^{3+} .	113
II.4.4	Comparaison des spectres Raman de KPb_2Cl_5 , Tl_3PbCl_5 et Tl_3PbBr_5 obtenus sur des cristaux non orientés.	115
II.4.5	Représentation schématique basée sur l'utilisation de niveaux d'énergie virtuels des différentes interactions non linéaires quadratiques	117
II.4.6	Comparaison des énergies obtenues avec plusieurs OPO "nanosecondes" en fonction de la longueur d'onde	119
II.4.7	Schéma descriptif du montage utilisé pour la réalisation de tests de doublage sur poudres.	122
II.4.8	Comparaison de l'intensité du signal de seconde harmonique généré par des poudres de Tl_3PbBr_5 et de KH_2PO_4 en fonction de l'intensité d'excitation à $1,38 \mu\text{m}$	122
II.4.9	Photographie de la surface d'un cristal de Tl_3PbBr_5 ayant subi les tests de nano indentation	124
II.5.1	Schéma illustrant la déformation dans KPb_2Cl_5 ($\text{mm} \rightarrow 2/\text{m}$)	127
II.5.2	Mâcles	130
II.5.3	Microstructures d'un cristal de Tl_3PbBr_5 observées par microscopie . .	131

1 Propriétés structurales

Nous allons dans un premier temps présenter les propriétés structurales de ces trois matrices étudiées. L'ensemble des conditions expérimentales est décrite en annexe.

1.1 Caractérisation structurale des phases basse et haute température de KPb_2Cl_5

1.1.1 Généralités sur les composés de type AB_2X_5 (A : cation monovalent, B : Sn^{2+} , Pb^{2+} , X : Cl^- , Br^-)

Les bas points de fusion de ce type de matériaux ainsi que la possibilité de les faire croître en solution ont très tôt permis l'obtention de monocristaux de taille millimétrique adaptés à la caractérisation par diffraction des rayons X¹. Les propriétés structurales de cette famille de composés ont ainsi fait l'objet de nombreuses études [3], [4], [5]. Cependant, malgré ce nombre important d'études dans la littérature, il était courant que plusieurs structures soient proposées pour une même composition ($\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$ par exemple). Beck [6], dans un article de 1986, reprit les données pour 42 composés (chlorures, bromures et iodures) appartenant à cette famille. Il montra que ces systèmes adoptent soit une structure monoclinique de type $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ ($\text{P2}_1/\text{c}$) soit une structure quadratique de type $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$ ($\text{I4}/\text{mcm}$). Il suggéra alors que la cristallisation dans l'une ou l'autre de ces structures est gouvernée par le rapport des rayons ioniques R_A/R_X et R_B/R_X . Cette approche, séduisante par sa simplicité, ne s'accorde pas avec la structure de KPb_2Cl_5 , puisque le nombre de coordination des polyèdres des deux structures possibles est différent. En outre, la structure adoptée dépend fortement de la méthode d'élaboration utilisée. Ainsi, KPb_2Cl_5 présente une symétrie quadratique quand la synthèse se fait par voie aqueuse et une symétrie monoclinique quand il est élaboré à partir de l'état liquide. Enfin, de récents travaux d'Abrahams et al. [7] et de D. Becker et al. [8], [9] ont tenté de dégager une corrélation entre la structure atomique et les paires s^2 des cations de métaux lourds (Sn^{2+} , Pb^{2+}). Les résultats obtenus par des calculs DFT² suggèrent une stabilisation de la structure quadratique par la présence de recouvrement orbitalaire entre cations de métaux lourds.

¹Concernant la matrice KPb_2Cl_5 , il a fallu attendre 2005 pour que deux équipes indépendantes présentent la structure sur monocristal [1], [2].

²DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

1.1.2 Structure haute et basse température de KPb_2Cl_5

Des études sur monocristaux de diffraction des rayons X en température ($300 \text{ K} < T < 623 \text{ K}$) ont été réalisées en collaboration avec de l'ICMCB³ et le CRISMAT⁴.

A température ambiante, la figure de diffraction obtenue est cohérente avec une maille monoclinique de paramètres $a = 8,851 \text{ Å}$, $b = 7,919 \text{ Å}$, $c = 12,474 \text{ Å}$, $\beta = 90,13^\circ$. Les conditions d'extinction systématique sur les raies $h0l : l = 2n$ et $0k0 : k = 2n$ sont cohérentes avec le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$. Les mesures haute température sont pour leur part plus délicates à interpréter puisque la présence d'un flux gazeux rend les diffractogrammes plus bruités. A 473 K , aucune modification des conditions d'extinction n'est observée. A 548 K et 623 K , une modification des conditions d'extinction apparaît : $h0l : l = 2n$, $hk0 : h + k = 2n$. Ces mesures haute température indiquent donc que KPb_2Cl_5 cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique Pmcn avec les paramètres maille suivant : $a = 8,951 \text{ Å}$, $b = 8,015 \text{ Å}$, $c = 12,683 \text{ Å}$. Les résultats obtenus sur la phase basse température sont cohérents avec l'étude récente de Merkulov et al. [1]. Notons toutefois que dans notre cas, il n'a pas été nécessaire d'introduire une matrice de mîlage pour obtenir de bons facteurs d'accord.

Les structures haute et basse température présentent un empilement d'atomes identique. Cette structure est composée par des chaînes infinies selon la direction $[100]$ d'octaèdres monocappés de $\text{Pb}^{2+}(1)$ ⁵ partageant des arrêtes. Ces chaînes de $\text{Pb}^{2+}(1)$ sont isolées les unes des autres, séparées par des chaînes de $\text{K}^+/\text{Pb}^{2+}(2)$, orientées elles aussi selon la direction $[100]$ (figure II.1.1). Ces chaînes de prismes trigonaux bicappés de $\text{K}^+/\text{Pb}^{2+}(2)$ s'arrangent dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) en une sorte de réseau hexagonal contenant les ions $\text{Pb}^{2+}(1)$ (figure II.1.2). A température ambiante, les cations K^+ et $\text{Pb}^{2+}(2)$ sont alternés, alors que dans la structure haute température leur position est aléatoire.

Dans la direction $[010]$, les polyèdres de coordination de $\text{K}^+/\text{Pb}^{2+}(2)$ partagent entre eux une de leur face triangulaire, ce qui conduit à des chaînes plissées (avec un angle de $128,8^\circ$ entre deux polyèdres successifs de $\text{K}^+/\text{Pb}^{2+}(2)$) reliées entre elles par des coins $\text{Cl}^-(5)-\text{Cl}^-(5)$ tous les trois polyèdres. L'octaèdre monocappé des cations $\text{Pb}^{2+}(1)$, est relié à chaque polyèdre de $\text{K}^+/\text{Pb}^{2+}(2)$ par un seul de ces ligands. Par ailleurs, deux anions équatoriaux de ces polyèdres $\text{K}^+/\text{Pb}^{2+}(2)$ ne sont pas reliés à un polyèdre de $\text{Pb}^{2+}(1)$ et sont donc libres. Enfin notons que ce composé est caractérisé par une structure présentant un caractère tridimensionnel marqué, comme en témoigne d'ailleurs les mesures de variation des paramètres du réseau \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} en fonction de la température (voir plus loin figure II.3.1).

Dans la phase haute température, il apparaît un désordre statistique sur la répartition des deux cations $\text{K}^+/\text{Pb}^{2+}(2)$ qui ne peuvent plus être distingués. Le gain de

³Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

⁴Laboratoire de Cristallographie et Science des Matériaux de Caen.

⁵Les deux ions Pb^{2+} n'occupent pas des positions cristallographiques équivalentes.

symétrie de la phase haute température provient de l'apparition d'une équivalence cristallographique entre ces deux cations et entre les anions $\text{Cl}^-(1)$ et $\text{Cl}^-(4)$, se traduisant par l'existence d'un plan miroir contenant les $\text{Pb}^{2+}(1)$ en $1/4, x, y$. L'angle reliant les différents polyèdres de $\text{Pb}^{2+}(1)$ est peu affecté par la mise en ordre cationique puisque sa valeur passe de $153,75^\circ$ à $155,6^\circ$ pour des températures de 300 K et 628 K, respectivement. Par contre, l'angle reliant les polyèdres de la chaîne $\text{K}^+/\text{Pb}^{2+}(2)$ est affecté de manière plus importante par la transition puisque sa valeur passe de $170,9^\circ$ à température ambiante à 180° à 623 K.

L'ensemble des données cristallographiques sont résumées dans les tableaux II.1.1 et II.1.1.

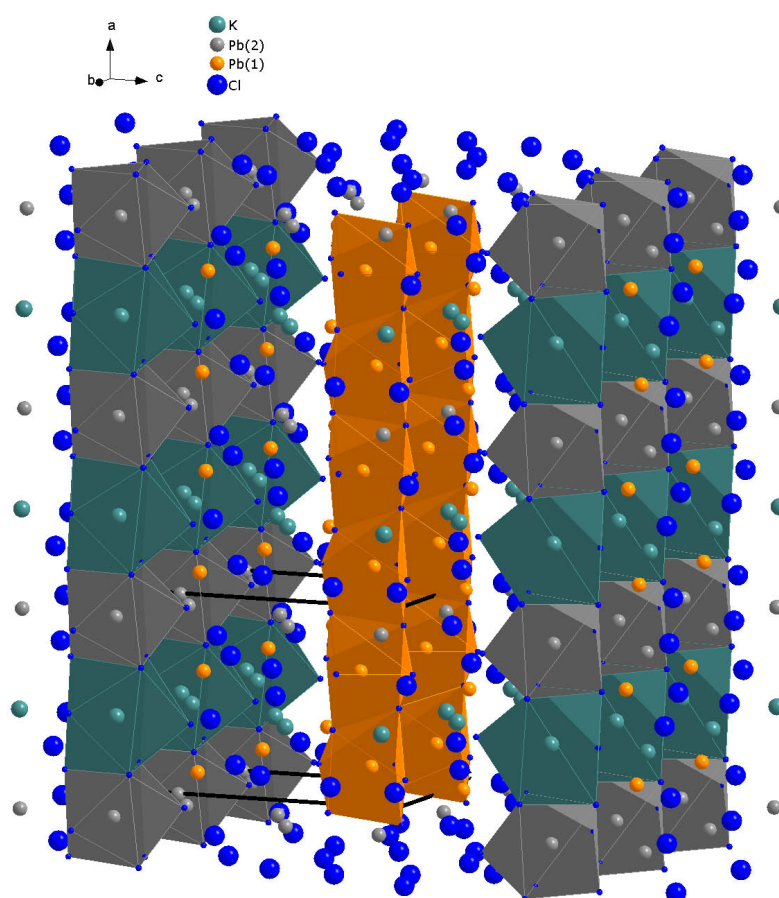


Figure II.1.1 – Schéma simplifié de la structure de KPb_2Cl_5 à température ambiante ($P2_1/c$), indiquant les deux types de chaînes parallèles à la direction $[100]$. Dans la phase haute température, l'apparition d'un plan miroir entraîne l'équivalence cristallographique entre les $\text{Pb}(2)^{2+}$ et les K^+ , $\text{Cl}(1)$ et $\text{Cl}(4)$. Cette phase haute température est alors décrite par le groupe d'espace Pmcn .

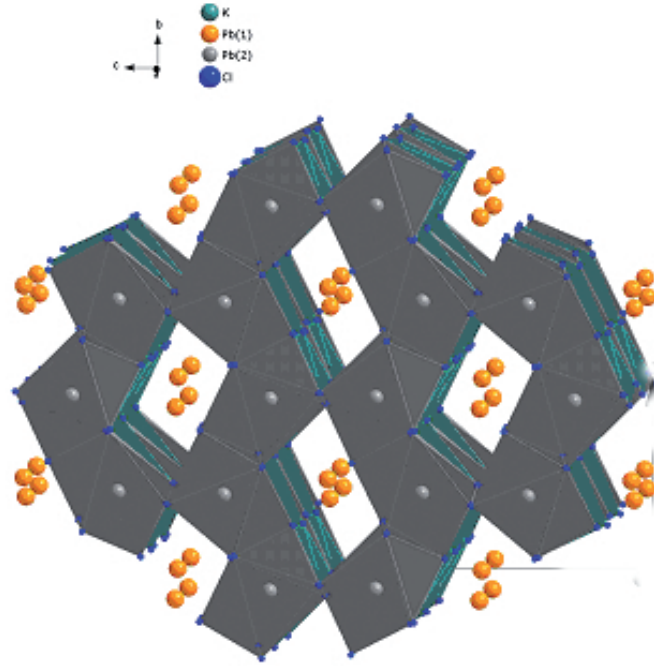


Figure II.1.2 – Structure à température ambiante de KPb_2Cl_5 selon la direction $[100]$, qui montre le réseau pseudo-hexagonal. Cette figure est importante car elle souligne clairement le caractère tridimensionnelle de cette structure.

293 K				
Atomes	Position de Wyckoff	x	y	z
K	4e	0,50993(10)	0,55118(12)	0,83129(7)
Pb(1)	4e	0,745007(14)	0,064158(17)	0,993373(10)
Pb(2)	4e	0,006756 16)	0,506409(19)	0,835856(11)
Cl(1)	4e	0,041960(9)	0,16588(11)	0,90205(7)
Cl(2)	4e	0,77048(12)	-0,15544(13)	0,81152(8)
Cl(3)	4e	0,76408(10)	0,31165(12)	0,72073(7)
Cl(4)	4e	0,54059(10)	-0,17941(13)	0,08070(9)
Cl(5)	4e	0,77812(10)	0,45939(12)	0,99858(7)
623 K				
Pb(1)	4c	0,25	0,05955(6)	-0,00625 (3)
K/Pb(2)	8d	0,50103(7)	-0,48274(8)	-0,17144(6)
Cl(1)/cl(4)	8d	0,4616(2)	-0,1721(3)	0,0892(2)
Cl(2)	4c	0,75	-0,1845(4)	-0,2192(3)
Cl(3)	4c	0,25	-0,1539(4)	-0,1896(3)
Cl(5)	4c	0,25	0,4560(4)	-0,0004(2)

Tableau II.1.1 – Comparaison des positions atomiques dans les phases haute et basse température de KPb_2Cl_5 .

293 K					
Pb(1)-Cl(1) ⁱ	2,9770(8)	Pb(2)-Cl(1)	2,8756(9)	K-Cl(2) ^{xi}	3,2826(14)
Pb(1)-Cl(1) ⁱⁱ	2,9263(8)	Pb(2)-Cl(1) ^{vi}	3,1393(9)	K-Cl(2) ^{viii}	3,4625(13)
Pb(1)-Cl(2)	2,8671(10)	Pb(2)-Cl(2) ^{vii}	3,4016(10)	K-Cl(3)	3,2509(13)
Pb(1)-Cl(3) ⁱⁱⁱ	3,0058(9)	Pb(2)-Cl(2) ^{viii}	2,9114(10)	K-Cl(3) ^{viii}	3,2477(13)
Pb(1)-Cl(4) ^{iv}	2,8610(10)	Pb(2)-Cl(3) ^{ix}	2,9492(9)	K-Cl(4) ^v	3,1737(14)
Pb(1)-Cl(4) ^v	2,8398(9)	Pb(2)-Cl(3) ^{viii}	3,2087(9)	K-Cl(4) ⁱⁱⁱ	3,2978(14)
Pb(1)-Cl(5)	3,1438(9)	Pb(2)-Cl(5) ^{ix}	2,9815(8)	K-Cl(5)	3,2396(12)
		Pb(2)-Cl(5) ^x	2,9113(8)	K-Cl(5) ^x	3,3207(12)
623 K					
Pb(1)-Cl(5)	3.179(3)	K/Pb(2)-Cl(5) ^{iv}	3.161(2)		
Pb(1)-Cl(1)	2.916(2)	K/Pb(2)-Cl(5) ⁱ	3.1246(19)		
Pb(1)-Cl(1) ⁱ	2,930(2)	K/Pb(2)-Cl(1) ^v	2,976(2)		
Pb(1)-Cl(1) ⁱⁱ	2,930(2)	K/Pb(2)-Cl(1) ^{vi}	3,298(3)		
Pb(1)-Cl(1) ⁱⁱⁱ	2,916(2)	K/Pb(2)-Cl(2)	3,324(3)		
Pb(1)-Cl(2) ⁱ	3,030(3)	K/Pb(2)-Cl(2) ^{vii}	3,096(2)		
Pb(1)-Cl(3)	2,887(3)	K/Pb(2)-Cl(3)	3,471(2)		
		K/Pb(2)-Cl(3) ^{vii}	3,155(2)		

Tableau II.1.2 – Comparaison des distances (en Å) entre les premiers cations K^+ , $Pb(1)^{2+}$ et $Pb(2)^{2+}$ et leurs voisins dans la phase basse température $P2_1/c$: (i) 1-x,-y,-z ; (ii) 1-x,-y,2-z ; (iii) x,1/2-y,1/2+z ; (iv) -x,-y,1-z ; (v) 1-x,-y,1-z ; (vi) x,1/2-y,3/2+z ; (vii) -1-x,1-y,-z ; (viii) 1+x,1/2-y,3/2+z ; (ix) -1-x,-y,-z ; (x) 1-x,1-y,2-z ; (xi) -x,1-y,-z ; et dans la phase haute température $Pm\bar{c}n$: (i) 1-x,-y,-z ; (ii) -1/2-x,y,z ; (iii) 1/2-x,y,z ; (iv) -x,-1-y,-z ; (v) 1-x,-1-y,-z ; (vi) -x,-1/2+y,-1/2-z ; (vii) 1-x,-1/2+y,-1/2-z.

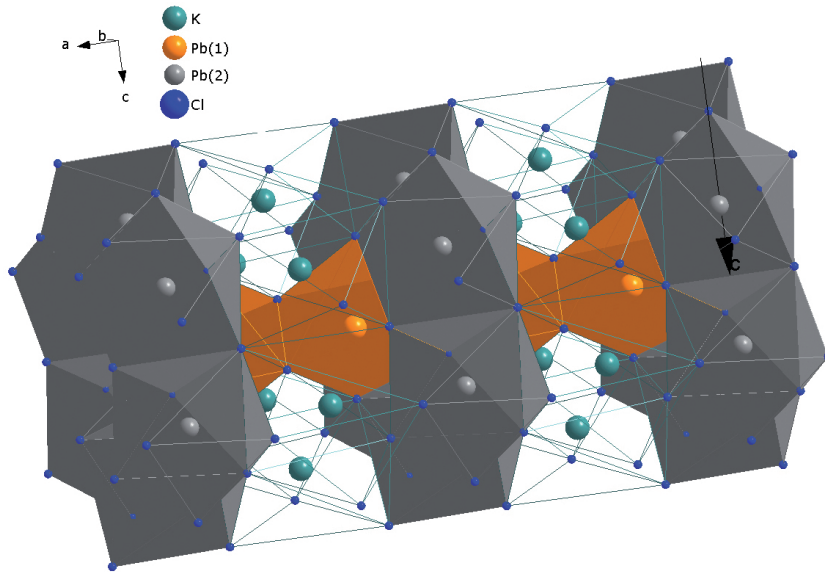


Figure II.1.3 – Vue simplifiée de la chaîne formée de $Pb^{2+}(1)$ et entourée dans la phase basse température par six chaînes ordonnées de $K^+ / Pb^{2+}(2)$.

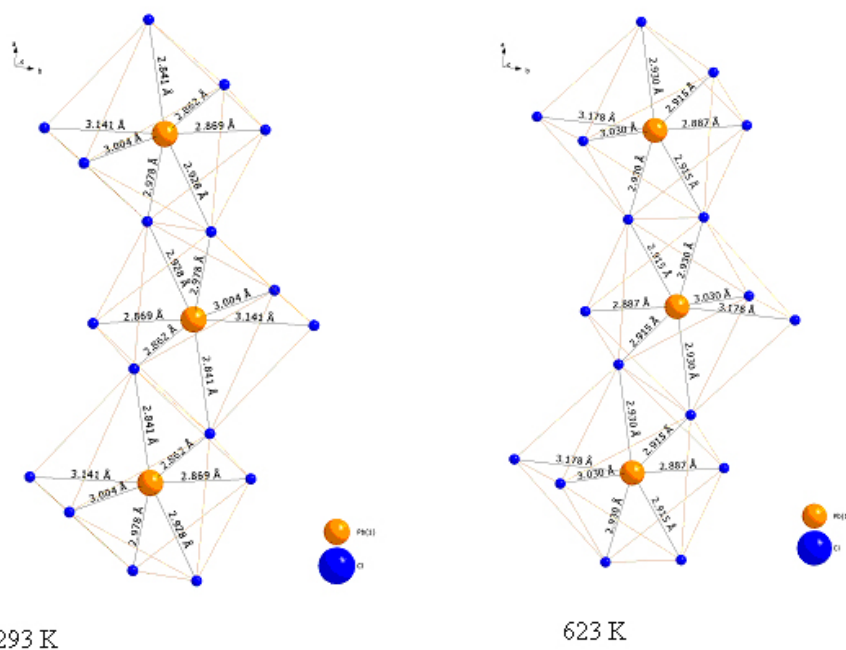


Figure II.1.4 – Comparaison des polyèdres de coordination de l'ion $\text{Pb}^{2+}(1)$ des deux phases de KPb_2Cl_5 . L'angle entre deux cations $\text{Pb}^{2+}(1)$ est peu affecté par la transition de phase puisqu'il passe de $153,7^\circ$ à 293 K à $155,6^\circ$ à 623 K.

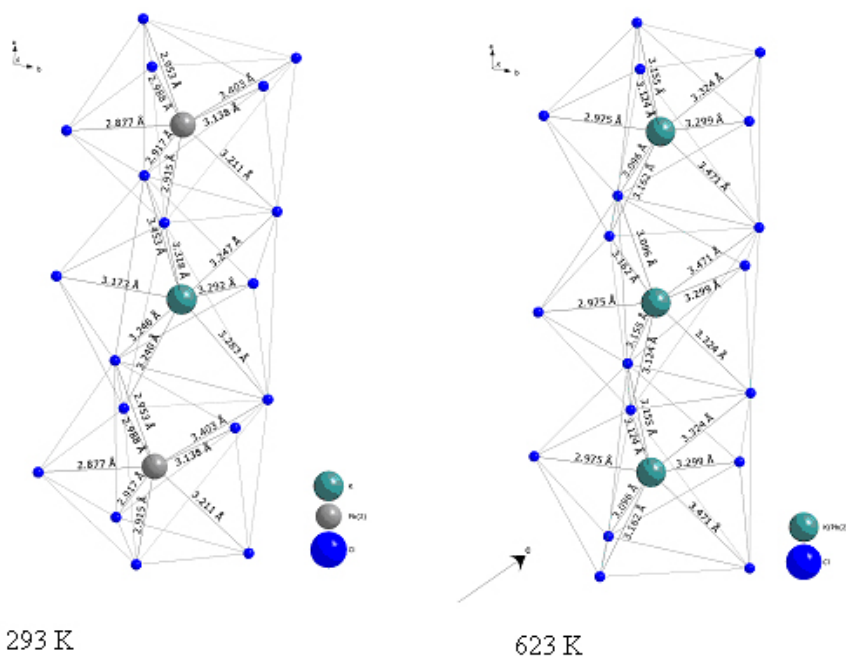


Figure II.1.5 – Comparaison des polyèdres de coordination des cations K^+ et $\text{Pb}^{2+}(2)$ des deux phases de KPb_2Cl_5 . L'angle entre deux polyèdres successifs passe de $170,9^\circ$ à 293 K à 180° à 623 K.

1.2 Tl_3PbBr_5

Tl_3PbBr_5 a une structure orthorhombique à température ambiante (groupe d'espace $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$) [10]. Cette structure tridimensionnelle dense (figure II.1.6) présente deux types de polyèdres pour les cations, dont l'enchaînement ne semble pas suivre de relation simple. D'après Keller, le premier type de polyèdre est une bipyramide pentagonale occupée alternativement par des ions Tl^+ et Pb^{2+} ordonnés, tandis que le second polyèdre, occupé exclusivement par des ions Tl^+ , est un anti-prisme d'Archimède (cf. figure II.1.7). A haute température, les polyèdres de coordination des cations sont légèrement modifiés en un prisme trigonal monocapé et une sorte d'octaèdre monocapé déformé. Notons enfin que les différences de longueur des liaisons entre cations et anions suggèrent l'existence d'une mise en ordre cationique dans la phase basse température [11], [12].

Des expériences de diffractions de rayon X sur poudre à température ambiante et à 310°C ont été réalisées au laboratoire de Cristallochimie du Solide de Paris VI ⁶. Le diffractogramme à température ambiante a pu être indexé dans le groupe d'espace $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ avec $a = 15,395 \text{ \AA}$, $b = 9,055 \text{ \AA}$ et $c = 8,544 \text{ \AA}$. A 310°C , une poudre blanche est apparue sur le porte-échantillon, indiquant une sublimation partielle de notre composé. Il a néanmoins été possible d'indexer ce diffractogramme en supposant un mélange de la phase haute température de Tl_3PbBr_5 attendue P4_1 ($a = 8,896 \text{ \AA}$ et $c = 15,784 \text{ \AA}$) avec la phase de Tl_3PbBr_5 $\text{P2}_1/\text{c}$ ($a = 9,34 \text{ \AA}$, $b = 8,417 \text{ \AA}$, $c = 12,966 \text{ \AA}$, $\beta = 99,54^\circ$) en très faible quantité.

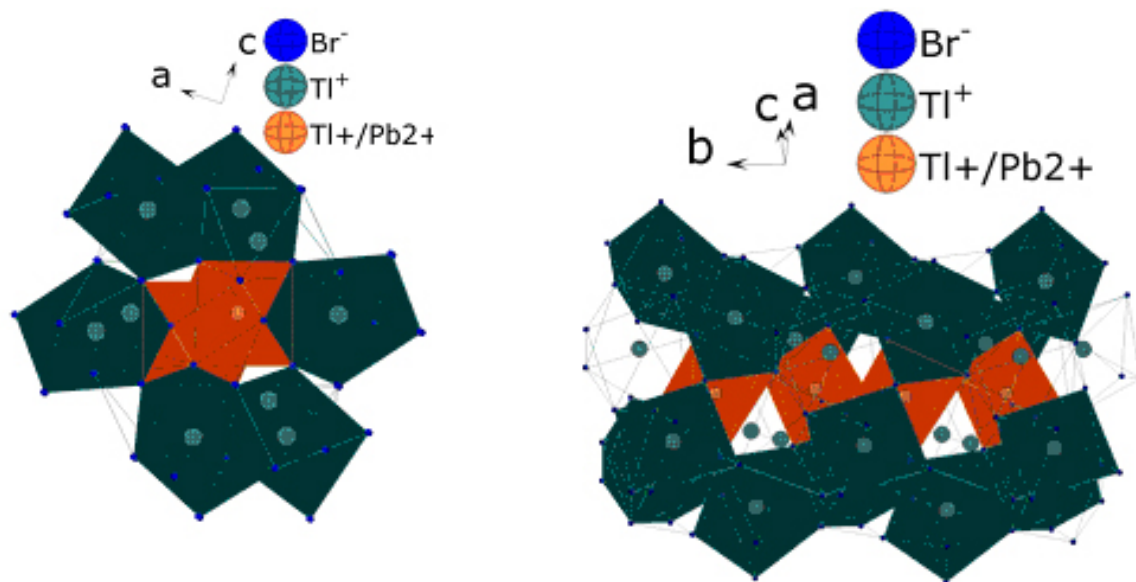


Figure II.1.6 – Vues simplifiées de la structure orthorhombique de Tl_3PbBr_5 ($\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$) projetée selon les orientations $[010]$ et $[100]$.

⁶Nous remercions J.P. Souron pour l'aide fournie lors des mesures expérimentales ainsi que G. Wallez et J. Lagueberrie.

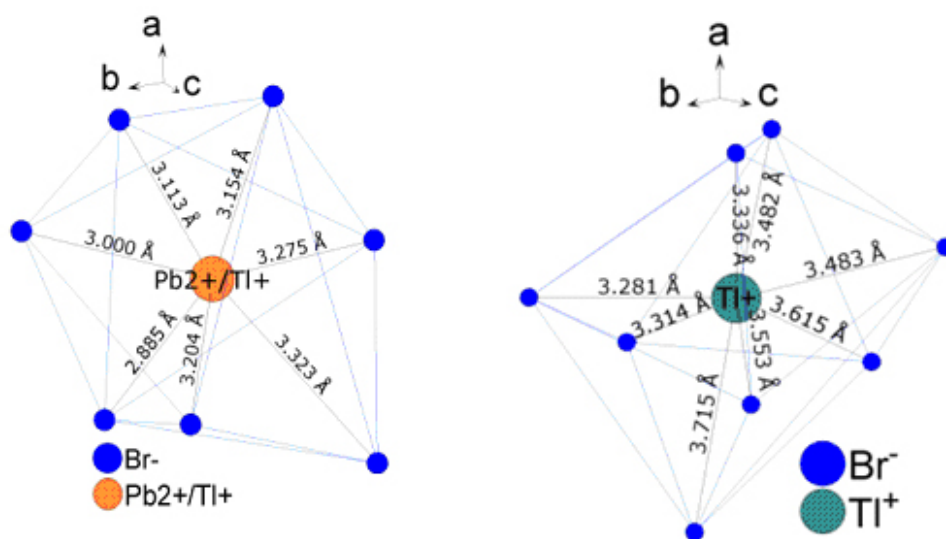


Figure II.1.7 – Dessins des polyèdres de coordination des cations Pb^{2+} et Tl^{+} dans la phase orthorhombique de Tl_3PbBr_5 ($\text{P}2_12_12_1$).

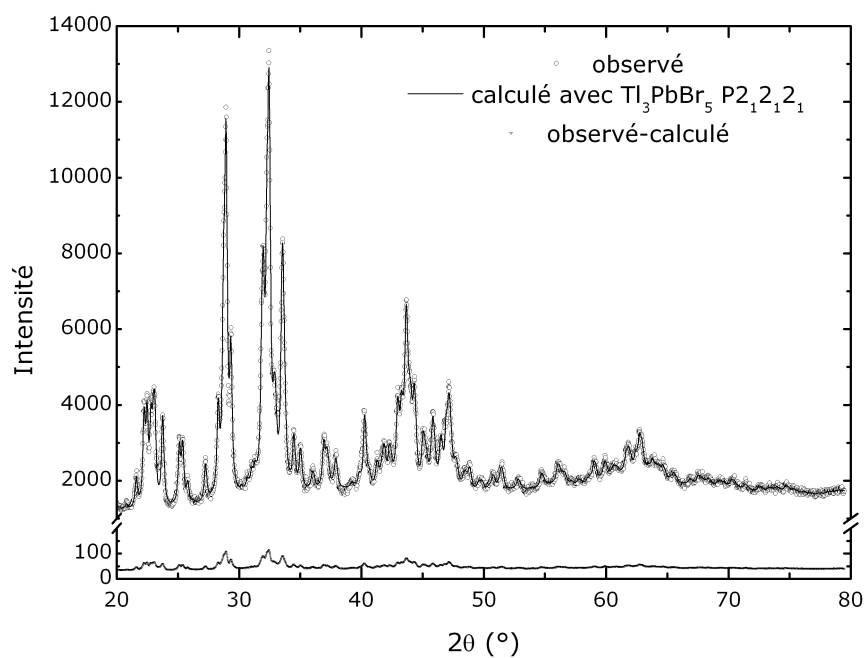


Figure II.1.8 – Diffractogramme de poudre de Tl_3PbBr_5 obtenue à température ambiante. Comparaison entre le diffractogramme expérimental (cercle) et calculé pour une structure $\text{P}2_12_12_1$ (trait plein).

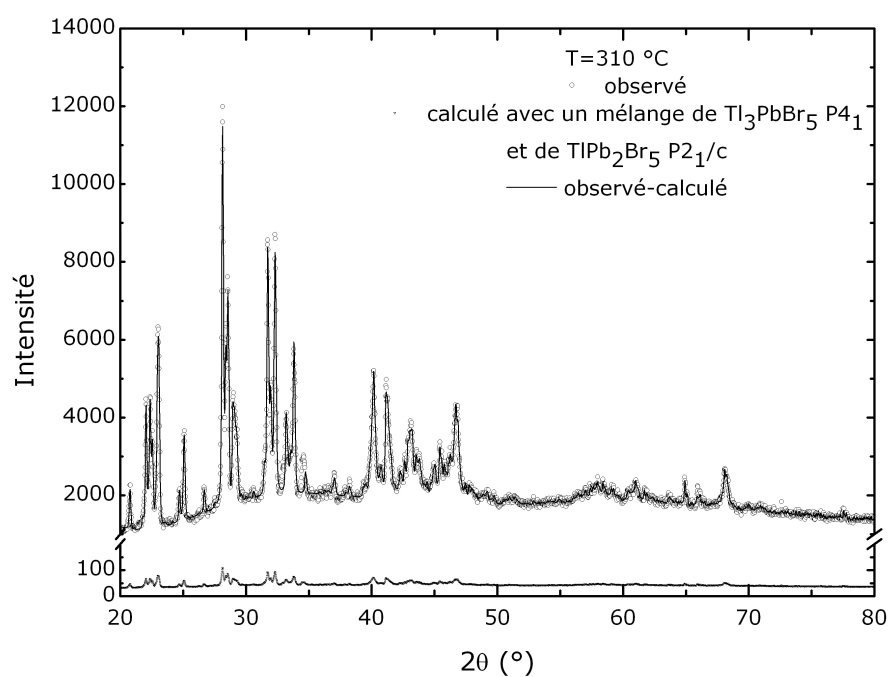


Figure II.1.9 – Diffractogramme de poudre de Tl_3PbBr_5 obtenue à 310°C. Comparaison entre le diffractogramme expérimental (cercle) et calculé (trait plein). La courbe calculée correspond à un mélange de la phase quadratique de Tl_3PbBr_5 et de la phase monoclinique de TlPb_2Br_5 en très faible quantité (≈ 1 % massique).

1.3 Tl_3PbCl_5

1.3.1 Structure basse température de Tl_3PbCl_5

La structure de ce cristal fut identifiée pour la première fois par Keller [13] au cours d'une étude par DRX sur un cristal élaboré en solution. Il mit alors en évidence une nouvelle famille structurale cristallisant dans le système quadratique de groupe d'espace $P4_1$ ($a = 8,45 \text{ \AA}$, $c = 14,92 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $\rho = 6,22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Deux années plus tard, une équipe américaine [14] étudiant un cristal élaboré par la méthode de Bridgman, retrouva des paramètres de maille et une densité analogues ($a = 8,45 \text{ \AA}$, $c = 14,93 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $\rho = 6,25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) à ceux de Keller, mais observa des conditions d'extinction différentes, suggérant que le cristal cristallisait dans le groupe d'espace $P4_12_12$ (n° 92) ou son énantiomorphe $P4_32_12$ (n° 94)⁷. Cette différence a des conséquences importantes sur les propriétés optiques de ce cristal, puisque pour des raisons de symétrie, tous les éléments du tenseur de susceptibilité non linéaire quadratique $\chi^{(2)}$ s'éteignent (extinctions de Kleinman [15]) pour le groupe d'espace $P4_12_12$, tandis que pour une symétrie $P4_1$, 7 éléments restent non nuls.

Pour trancher entre ces deux types de structure, nous avons entrepris la détermination structurale de Tl_3PbCl_5 sur nos monocristaux, avec un jeu de données beaucoup plus complet. La figure de diffraction obtenue a permis de montrer que cette matrice dense cristallise dans un système quadratique ($a = 8,44(2) \text{ \AA}$ et $c = 14,92(4) \text{ \AA}$) de groupe d'espace $P4_12_12$ ($00l : l = 4n$, $h00 : h = 2n$).

Nos résultats confirment la structure proposée par Skarstad et al. dont la description complète se trouve dans leur article [14]. Les deux polyèdres cationiques de cette structure sont dessinés figure II.1.6. Ces deux polyèdres présentent une symétrie ponctuelle basse (C_1) et un nombre de coordination égal à 7+1. Les deux polyèdres de coordination des cations (figure II.1.10) peuvent être apparentés à des prismes hexagonaux mono et bicappés présentant une distribution statistique entre les cations Tl^+ et Pb^{2+} sur le plus petit site. Par ailleurs, la différence des distances moyennes entre cations et anions Cl^- dans chacun des deux polyèdres, respectivement 3,22 et 3,37 \AA , pourrait trahir la mise en ordre cationique Tl^+ et Pb^{2+} [14], de sorte qu'il serait possible d'écrire la formule du composé comme suit : $\text{Tl}_2(\text{Tl,Pb})\text{Cl}_5$. Cependant, comme les facteurs de diffraction des ions Tl^+ et Pb^{2+} sont proches, cette mise en ordre ne peut être distinguée de manière évidente par diffraction des rayons X. Cette hypothèse nécessite donc des expériences de diffraction de neutrons pour être confirmée.

L'ensemble des données cristallographiques obtenues est résumé dans les tableaux II.1.3, II.1.4 et II.1.5.

⁷En réalité le cristal est mâclé. Il présente donc des domaines $P4_12_12$ qui se transforment par action de l'inversion i en domaines appartenant au groupe d'espace $P4_32_12$. Lors de l'affinement structural ce mâclage fut pris en compte en introduisant la matrice de mâclage -100/0-10/00-1.

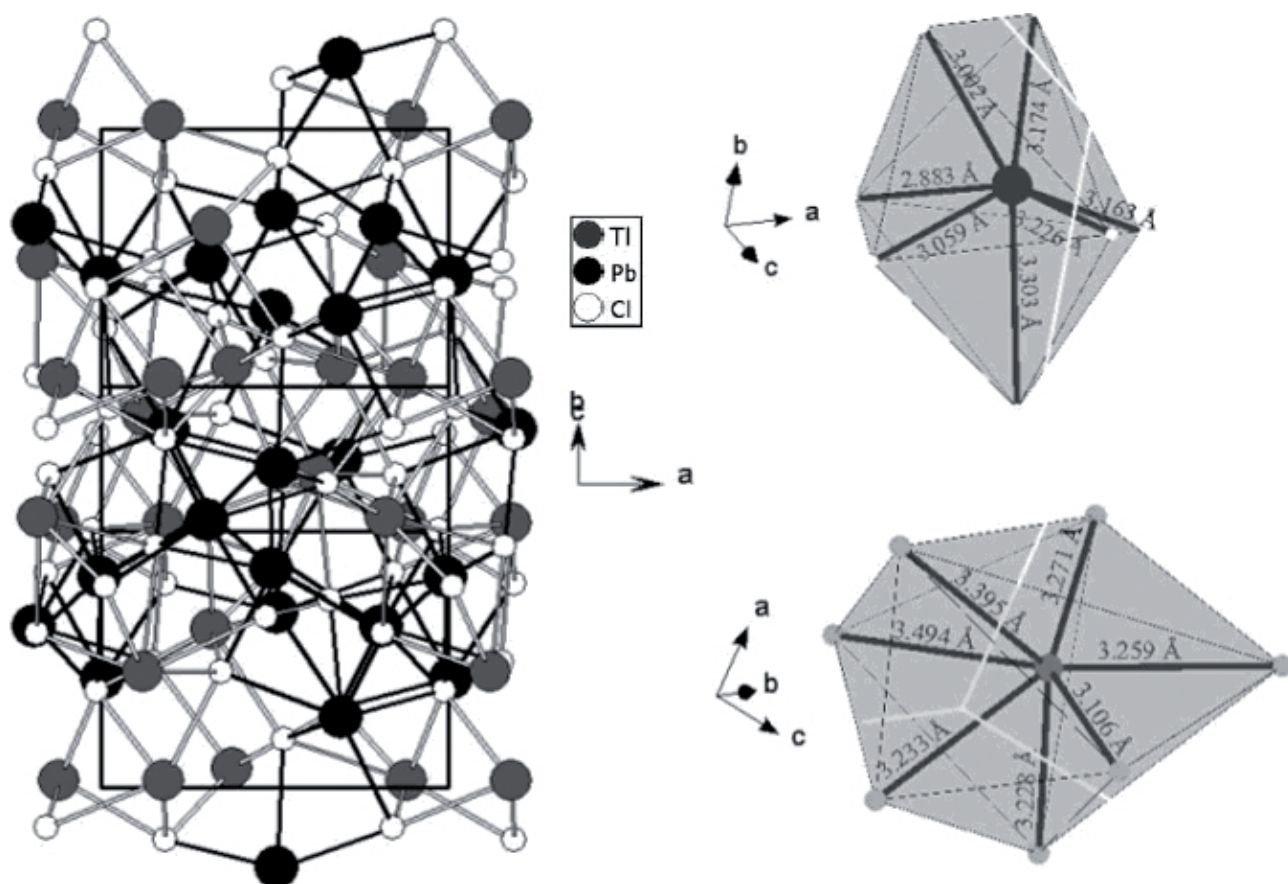


Figure II.1.10 – A gauche : représentation tridimensionnelle de la structure à température ambiante de Tl_3PbCl_5 ($P4_12_12$) selon la direction $[104]$. A droite : les deux types de polyèdre cationique rencontrés dans cette structure.

Atome	Position de Wyckoff	x	y	z
Pb/Tl(1)	8b	0,30665(5)	-0,00683(5)	0,671618(17)
Pb/Tl(2)	8b	0,68069(4)	-0,37899(5)	0,65376(2)
Cl(1)	4a	0,1601(3)	0,1601(3)	0,5
Cl(2)	8b	0,0132(3)	-0,1880(3)	0,62292(18)
Cl(3)	8b	0,4741(3)	-0,1522(4)	0,52469(14)

Tableau II.1.3 – Positions atomiques dans la phase $P4_12_12$ de Tl_3PbCl_5 .

Distance (Å)		Distance (Å)	
Pb/Tl(1)-Cl(1)	3,1744(13)	Pb/Tl(2)-Cl(1) ⁱ	3,233(2)
Pb/Tl(1)-Cl(1) ⁱ	3,059(2)	Pb/Tl(2)-Cl(2) ^{iv}	3,271(3)
Pb/Tl(1)-Cl(2)	3,002(3)	Pb/Tl(2)-Cl(2) ⁱ	3,395(3)
Pb/Tl(1)-Cl(2) ⁱⁱ	3,163(3)	Pb/Tl(2)-Cl(2) ^v	3,107(3)
Pb/Tl(1)-Cl(2) ⁱⁱⁱ	3,226(3)	Pb/Tl(2)-Cl(3)	3,228(3)
Pb/Tl(1)-Cl(3)	2,883(3)	Pb/Tl(2)-Cl(3) ⁱ	3,493(3)
Pb/Tl(1)-Cl(3) ⁱ	3,303(3)	Pb/Tl(2)-Cl(3) ^{vi}	3,259(3)
Pb/Tl(1)-Cl(3) ⁱⁱⁱ	3,902(3)	Pb/Tl(2)-Cl(3) ^{vii}	3,869(3)

Tableau II.1.4 – Distances (en Å) entre les plus proches voisins de la phase P4₁2₁2 dans les polyèdres cationiques.

Atomes	u ₁₁	u ₂₂	u ₃₃	u ₁₂	u ₁₃	u ₂₃
Pb(1)	0,0443(3)	0,0467(3)	0,02811(11)	-0,01320(15)	0,00202(13)	0,00101(13)
Tl(1)	0,0365(2)	0,0528(3)	0,04322(16)	-0,01245(17)	0,00509(15)	-0,00998(16)
Cl(1)	0,0271(8)	0,0271(8)	0,0424(1)	-0,0049(10)	0,0020(7)	-0,0020(7)
Cl(2)	0,0398(14)	0,0407(14)	0,0760(14)	-0,0022(14)	-0,0127(11)	0,0136(12)
Cl(3)	0,0603(17)	0,072(2)	0,0399(10)	0,0157(14)	0,0092(11)	-0,0085(11)

Tableau II.1.5 – Coefficients d'agitation thermique anisotropes (en Å²) à 293 K.

1.3.2 Profils de réflexion (ω -scan) et figures de pôles

Afin de déterminer la mosaïcité de nos échantillons, nous avons enregistré plusieurs profils de réflexion. Cette technique consiste à mesurer la distribution des orientations d'un plan cristallin particulier (dans notre cas le plan (020)). A cet effet, l'échantillon placé en position de diffraction (ω_0) pour une raie de Bragg donnée est légèrement incliné de quelques dixièmes de degrés. La mesure de la distribution des intensités en fonction de l'écart à la position du maximum de diffraction ($\omega - \omega_0$) permet la détermination de la distribution des orientations sur une profondeur d'environ 8 μm . La courbe obtenue (figure II.1.11) peut s'ajuster avec une courbe Lorentzienne dont la largeur totale à mi-hauteur, dans notre cas $0,037^\circ$ (résolution expérimentale $\approx 0,006^\circ$), donne une estimation de la mosaïcité du cristal.

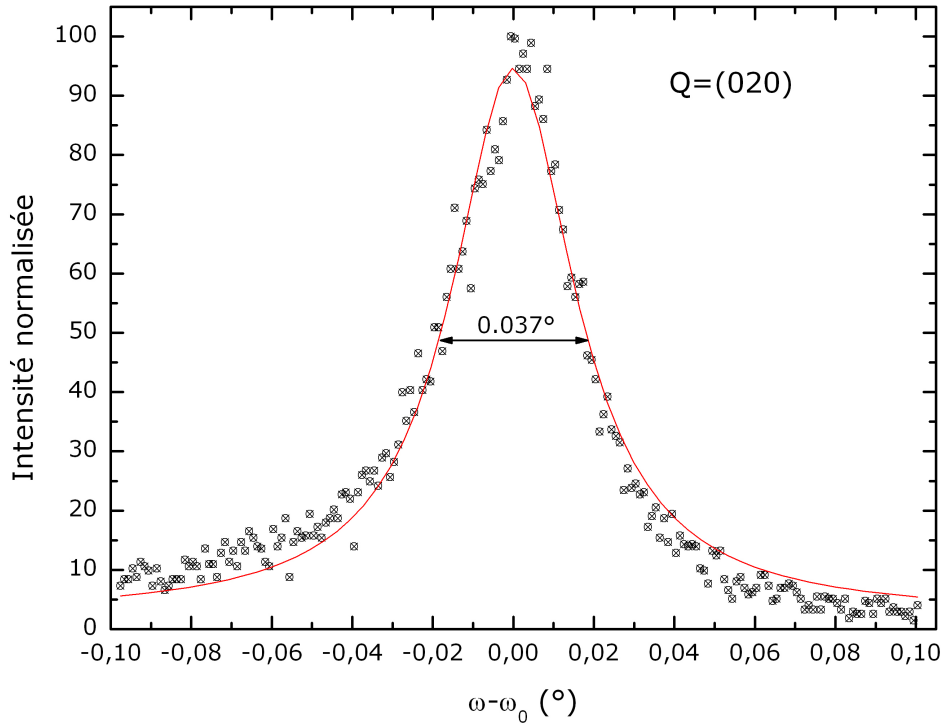


Figure II.1.11 – Profil de réflexion (020) par un monocristal de Tl_3PbCl_5 de diamètre 5,65 mm. La courbe en trait plein correspond à un ajustement des points expérimentaux avec une lorentzienne de largeur totale à mi-hauteur de $0,037^\circ$.

Par ailleurs les monocristaux de Tl_3PbCl_5 ont deux facettes parallèles sur toute la longueur du monocristal. Afin de déterminer l'orientation de ces facettes ainsi que la direction de croissance nous avons réalisé des figures de pôles sur différents monocristaux issus de croissances différentes.

Cette technique consiste à amener successivement en position de diffraction différents plans (hkl) par rotation autour de deux axes (ϕ et ψ) qui laissent θ_{hkl} invariant.

La figure de pôles est ensuite reconstruite par projection stéréographique des directions recueillies.

D'un point de vue expérimental, nous avons caractérisé trois monocristaux possédant un diamètre de 5,65 mm dans un cas et de 3,65 mm dans les deux autres cas⁸. Par ailleurs, pour un échantillon donné, plusieurs figures de pôles ont été réalisées en différents points (sur 1,5 - 3 cm). Dans tous les cas, la figure de pôles est invariante, confirmant ainsi le caractère monocristallin de nos échantillons.

La direction parallèle à la direction de croissance représentée sur la figure II.1.12 par des carrés ou un triangle varie d'un tirage à l'autre. En effet, cette direction est proche de la direction [021] pour le cristal de 5,65 mm de diamètre, tandis que pour les deux autres monocristaux, elle est proche des directions [104] et [123], respectivement. Il est donc possible de conclure qu'il existe plusieurs directions de croissance non reproductibles et non triviales, puisqu'elles ne correspondent ni à des orientations de haute symétrie, ni à des plans de faible densité atomique. Notons qu'un comportement analogue est décrit dans la littérature pour les matrices KPb_2Cl_5 [16] et RbPb_2Cl_5 [17]. En effet, il a été observé pour six cristaux préparés dans les mêmes conditions six directions de croissance différentes ne présentant pas de relation triviale entre elles.

Enfin, la direction normale aux facettes des cristaux de diamètre identique semble être proche des directions [523], [513], [201] et [211] (figure II.1.12). Expérimentalement, il apparaît impossible de discriminer ces différentes directions puisque la densité importante du matériau conduit à des différences entre ces possibles orientations comprise dans les barres d'erreurs expérimentales estimées à 5°.

La principale conclusion de cette étude est qu'aucune direction particulière n'a jamais été mise en évidence aussi bien pour la direction de croissance que pour l'orientation des facettes. Notons que ce résultat semble cohérent avec la structure tridimensionnelle dense de ce cristal dépourvue de plan de clivage. La direction de l'axe optique est donc à priori imprédictible et n'a pas de relation systématique ni avec la direction de croissance ni avec l'orientation des facettes. L'expérimentateur qui désire exploiter une direction particulière de ce cristal (axe optique par exemple) devra donc réaliser une croissance avec un germe permettant la sélection de l'orientation désirée (ou orienter le cristal par diffraction des rayons X).

⁸Il est intéressant de noter que l'un de ces monocristaux de petit diamètre fut élaboré à partir de l'autre. Pour cela, le premier cristal de diamètre de 3,65 mm fut broyé. La poudre ainsi récoltée fut utilisée lors de la croissance du second cristal de même dimension. Cette expérience permet donc la comparaison de monocristaux présentant exactement la même composition.

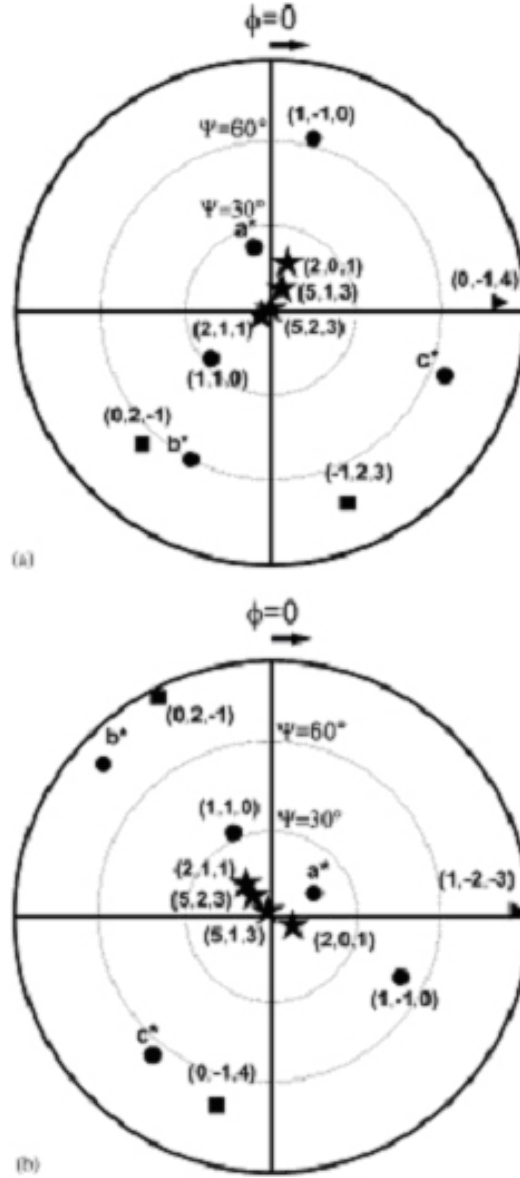


Figure II.1.12 – Figures de pôles reconstruites indiquant l'orientation cristallographique des facettes d'un monocristal de Tl_3PbCl_5 de 3,65 mm de diamètre. Les figures a et b correspondent aux figures de pôles de deux monocristaux provenant de deux tirages successifs. La direction $\phi = 0$ correspond à la direction perpendiculaire aux facettes à plus ou moins 5 degrés. Les étoiles indiquent les directions perpendiculaires aux facettes. On distingue la direction parallèle à la direction de croissance représentée par un triangle et quelques directions de symétrie spéciales représentées par des cercles. Les carrés désignent les directions parallèles à la direction de croissance identifiée sur les autres échantillons.

1.4 Bilan des mesures de diffraction des rayons X

Phase	Groupe d'espace	Symétrie ponctuelle	a Å	b Å	c Å	α °	β °	γ °	ρ g.cm^{-3}
KPb ₂ Cl ₅ 293K	P2 ₁ /c	C ₁	7,919	8,851	12,474	90	90.13	90	4,79
KPb ₂ Cl ₅ 623K	Pmcm	C ₁ /C _s *	8,953	8,02	12,697	90	90	90	4,59
Tl ₃ PbCl ₅ 293K	P4 ₁ 2 ₁ 2	C ₁	8,452	8,452	14,923	90	90	90	6,24
Tl ₃ PbBr ₅ 293K	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	C ₁	15,395	9,055	8,544	90	90	90	6,80
Tl ₃ PbBr ₅ 600K	P4 ₁	C ₁	8,896	8,896	15,784	90	90	90	6,48

Tableau II.1.6 – Caractéristiques cristallographiques des cristaux étudiés. * la symétrie ponctuelle des Pb²⁺(1), Cl⁻(2), Cl⁻(3), Cl⁻(5) devient Cs dans la phase haute température de KPb₂Cl₅.

2 Caractérisation thermodynamique des transitions de phase

Les trois cristaux étudiés dans ce travail subissent une transition de phase au cours du refroidissement, aussi une caractérisation s'imposait-elle. Les caractérisations par analyse enthalpique différentielle (DSC) permettent la détermination des grandeurs thermodynamiques (ΔH , ΔG , ΔS , T_f) en vue d'une amélioration des paramètres de tirage des cristaux associés aux transformations du matériau (température des zones haute et basse du four, longueur du capillaire de l'ampoule de tirage).

Dans un premier temps, nous rappellerons quelques généralités sur les transitions de phase et les mesures calorimétriques par DSC. Nous décrirons ensuite les résultats expérimentaux obtenus pour les matrices KPb_2Cl_5 et Tl_3PbX_5 ($X = \text{Cl}$ ou Br). Nous concluons finalement sur l'influence de ces transitions de phase sur la croissance cristalline.

2.1 Généralités

2.1.1 Quelques définitions et rappels sur les transitions de phases

Un système est à l'équilibre thermodynamique lorsqu'il se trouve à un minimum d'énergie interne. L'effet d'une faible perturbation pendant le temps δt , suivi d'une période de relaxation du système, se traduit alors par le retour à cette position d'équilibre. Ce système est caractérisé par ses fonctions thermodynamiques : entropie S , énergie interne U , énergie libre F ou enthalpie libre G . L'application du second principe de la thermodynamique conduit au critère de stabilité de Gibbs-Duhem qui peut s'exprimer simplement comme :

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S \leq 0$$

Dans cette expression, p , V , T représentent la pression, le volume et la température, tandis que ΔG représente la différence d'énergie libre de Gibbs entre deux états du système. L'origine des transitions de phase en température provient donc de la compétition entre les termes énergétiques et les termes entropiques de ΔG : les premiers sont prépondérants à basse température, tandis que les seconds augmentent avec la température.

La classification d'Ehrenfest range les transitions de phase en deux catégories :

- *Les transitions du premier ordre* : Elles sont caractérisées par des potentiels thermodynamiques continus aux (T, p) de la transition, tandis que leurs dérivées premières sont discontinues (figure II.2.1). Ces transitions du premier ordre sont donc caractérisées par des variations abruptes des propriétés du système. Enfin, la nature discontinue du chemin de transformation rend possible la métastabilité qui est favorisée par l'étape de nucléation d'une nouvelle phase. Ces processus sont donc caractérisés par la présence d'une hystérèse.
- *Les transitions du second ordre* : Les potentiels thermodynamiques et leurs dérivées premières sont continues aux (T, p) de la transition, tandis que leurs dérivées secondes s'annulent ou présentent une discontinuité (figure II.2.2). Ces transitions, sans chaleur latente, sont continues c'est-à-dire qu'il existe un chemin de transformation ininterrompu entre les deux phases impliquées. Il s'en suit qu'aucune phase ne peut exister dans le domaine de stabilité de l'autre.

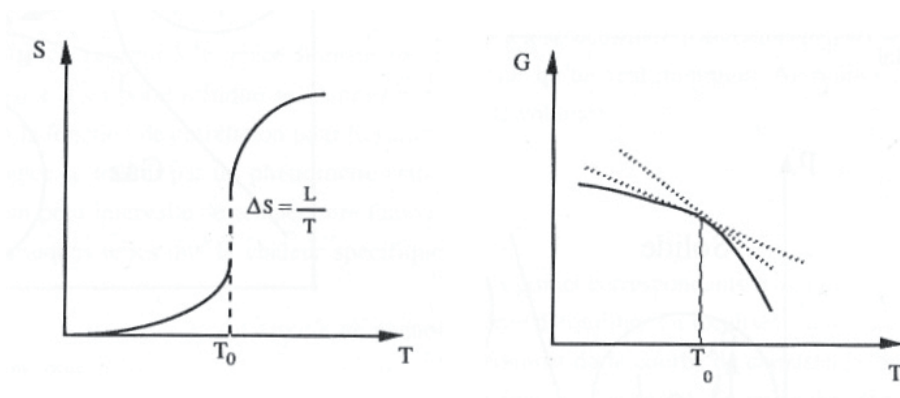


Figure II.2.1 – Transition de phase du premier ordre. Le potentiel thermodynamique G est continu à la transition tandis que ces dérivées premières présentent une discontinuité. On rappelle que $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ et $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p = H$. La discontinuité de l'entropie correspond à la chaleur latente L divisée par T . d'après [18].

Les transitions de phase thermodynamiques résultent d'une modification de la stabilité entre deux phases lorsque la pression et/ou la température sont modifiées (figure II.2.3). Par ailleurs, le processus de transition de phase est un phénomène présentant de nombreux points communs avec la réactivité chimique¹, notamment par l'existence de contraintes cinétiques². Il est donc important de tenter de caractériser

¹Les réactions chimiques sont cependant dans leur quasi totalité des processus hors équilibre, inabordables avec le formalisme linéaire de la thermodynamique de système proche de l'équilibre dont nous parlerons par la suite.

²Rappelons que c'est la thermodynamique qui détermine si une réaction est possible tandis que la cinétique prédit si cette réaction est observable. Si la réaction est limitée cinétiquement mais favorable thermodynamiquement, il est courant d'utiliser un catalyseur pour accélérer la cinétique. Par contre une réaction thermodynamiquement défavorable ne pourra jamais avoir lieu.

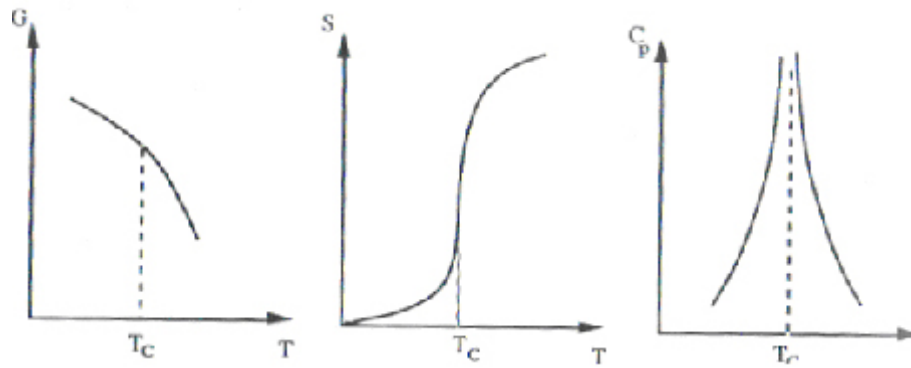


Figure II.2.2 – Transition du second ordre : le potentiel thermodynamique (G) ainsi que ses dérivées premières comme (S) sont continus à la transition, tandis que ses dérivées secondes (C_p) présentent une discontinuité [18].

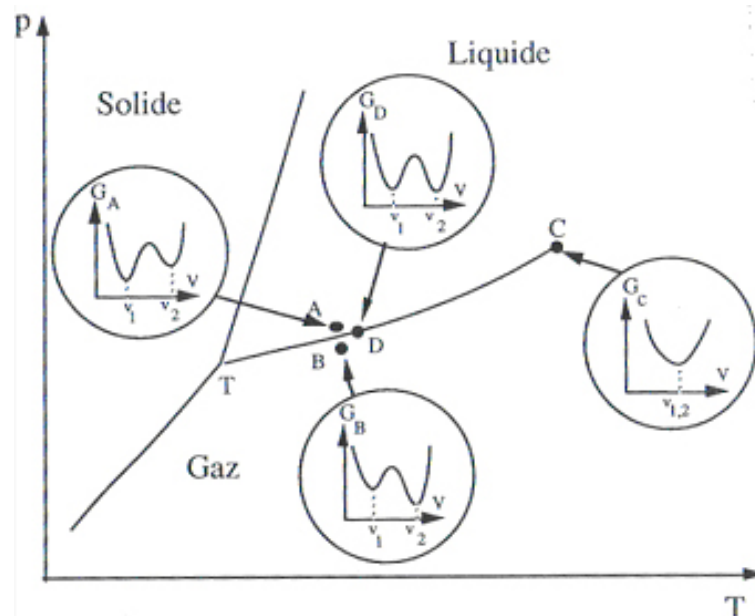


Figure II.2.3 – Variations de l'enthalpie libre de Gibbs G en fonction de V pour différents points du plan (P,T). Au point D (température de transition) les deux phases sont à l'équilibre thermodynamique $\Delta G=0$, et ont deux volume différents. Il existe donc une interface entre ces deux phases dont la mobilité est décrite par les théories cinétique. En revanche, au point critique C, les deux minima de potentiel sont confondus. Le système passe alors continûment d'une phase à l'autre sans discontinuité de volume : il s'agit d'une transition du second ordre. Ce type de transition ne présente donc pas d'interface, la transition étant achevée lorsque le système atteint la température de transition.

la thermodynamique et la cinétique d'un tel système. En effet, une approche purement thermodynamique ne donne accès via un diagramme de phases qu'à la stabilité relative de ces phases pour des conditions données de coordonnées (P,T) sans prédiction sur la vitesse à laquelle s'effectue la transformation. Or, une transition de phase

du premier ordre n'est pas un processus instantané ; elle requiert la nucléation d'un germe, dont la croissance dépend des conditions de diffusion, c'est-à-dire du déplacement de l'interface de la transition, qui déterminent sa cinétique et qui permet au système physique hors-équilibre d'atteindre un nouvel état d'équilibre. Enfin notons, qu'il existe d'autres transitions de phase, non abordées dans ce travail, comme la décomposition spinodale³ et la transition vitreuse⁴.

Au cours de cette thèse nous nous sommes principalement intéressés aux transitions de phases structurales (ainsi qu'à la transition liquide-solide). Ces transitions structurales peuvent être classées en deux familles : les transitions distortives et les transitions reconstructives :

- *Lors d'une transition reconstructive*, les deux phases impliquées présentent des structures très différentes (graphite-diamant). Le passage d'une phase à l'autre nécessite donc la rupture d'un certain nombre de liaisons atomiques ainsi que des déplacements atomiques important (10 - 20 %). Ce type de transition du premier ordre est alors caractérisé par une variation importante de la capacité calorifique ($\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- *Les transitions distortives*, au contraire, mettent en jeu deux phases présentant une similarité structurale puisqu'elles diffèrent seulement par de petits déplacements atomiques. Selon que l'entropie de configuration varie fortement ou non, les transitions distortives sont à leur tour subdivisées en transition ordre-désordre, où des atomes se distribuent entre plusieurs positions équivalentes, et en transition displacives caractérisées par de petites distorsions.

2.1.2 Principe des mesures

Dans une analyse enthalpique différentielle (voir Annexe), l'expérimentateur mesure la variation du flux de chaleur entre un échantillon de référence et l'échantillon étudié. Revenons sur la notion de chaleur et de capacité calorifique.

Par définition la variation de chaleur dQ pour un système fermé s'exprime par la relation :

$$dQ = dU + pdV$$

Cette expression peut aussi se mettre dans le cas générale sous la forme :

$$dQ = C_{p,\xi}dT + hdp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p,T} d\xi$$

³Ce type de transition se déroulant en dehors de l'équilibre thermodynamique est amorcé par des fluctuations locales (densité, concentration). Il n'y a donc pas à proprement parler de nucléation.

⁴Dans ce type de transition, le système n'a pas le temps de minimiser totalement son énergie libre. Il se retrouve alors piégé dans un état métastable. Ce système n'est donc plus en équilibre interne et ces propriétés physiques dépendent de son histoire thermique. L'exemple le plus connu de ce type de transition est la transition vitreuse.

où :

$$h = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_{T,\xi} + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,\xi} - V$$

La variation de chaleur au cours de la transformation fait donc intervenir une variation de capacité calorifique ($C_{p,\xi}$) à p et composition constante (ξ), une chaleur latente de changement de pression (h) à T et ξ constant et une enthalpie de réaction chimique à p et T constante.

Dans une analyse enthalpique différentielle, il est possible de considérer la pression comme constante⁵, ce qui permet d'avoir accès à la variation de la $C \approx C_P$:

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right) = C_{P,\xi} dT + \left(\frac{dH}{d\xi} \right)_{p,T} \cdot \left(\frac{d\xi}{dT} \right)_p = C_{p,\xi} dT + C_p^{Config}$$

$$C_p^{conf} = \left(\frac{\partial H^{conf}}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S^{conf}}{\partial T} \right)_p$$

La variation de la capacité calorifique à pression constante est donc la somme de deux termes. Le premier terme est une capacité calorifique à pression et composition constante, il s'agit donc pour des cristaux de la capacité calorifique du réseau. Le second terme est une capacité calorifique de configuration. Ce terme est positif car tout changement de configuration doit être associé à une augmentation de l'entropie lorsque T croît. Deux cas de figure doivent être distingués lors de la mesure :

- Si la cinétique de transformation est rapide, la mesure de variation de C_p est la somme de ces deux termes qui ne peuvent être distinguées que s'il est possible de déterminer la ligne de base de C_p , qui correspond à la variation de C_p en l'absence de tout changement de configuration ;
- Si au contraire la cinétique est lente à l'échelle de la mesure, l'état d'équilibre n'est pas atteint et $C_{p,\xi}$, est très voisine de C_p .

2.2 KPb_2Cl_5

En 2005, la littérature abondait d'informations contradictoires au sujet d'une ou plusieurs transition(s) de phase dans KPb_2Cl_5 . En effet, certains auteurs [19], [20] attribuaient la difficulté de faire croître des monocristaux de taille centimétrique à l'existence d'une transition de phase intervenant pendant le refroidissement, à des températures aussi diverses que 250°C, 270°C, 350°C ou 386°C. Par ailleurs, une étude plus récente ne la mentionnaient pas [21].

⁵Dans nos conditions expérimentales, le creuset est scellé et la température de travail est basse (inférieure à 500°C). La variation de pression étant inférieure à 2 bar dans cette gamme de température, il est possible de considérer la variation $Vdp + pdV$ comme négligeable devant la variation des termes d'énergie interne dU et d'entropie TdS .

En outre, la connaissance de la chaleur spécifique C_p est nécessaire pour la modélisation de la croissance mais aussi pour la modélisation du comportement thermique du laser. Nous avons donc entrepris une étude calorimétrique par DSC.

La figure II.2.4 représente la variation de la capacité calorifique de KPb_2Cl_5 en fonction de la température. Deux transitions de la chaleur spécifique sont clairement identifiées sur cette figure. Elles correspondent à la transition de phase (agrandissement) et à la fusion du matériau.

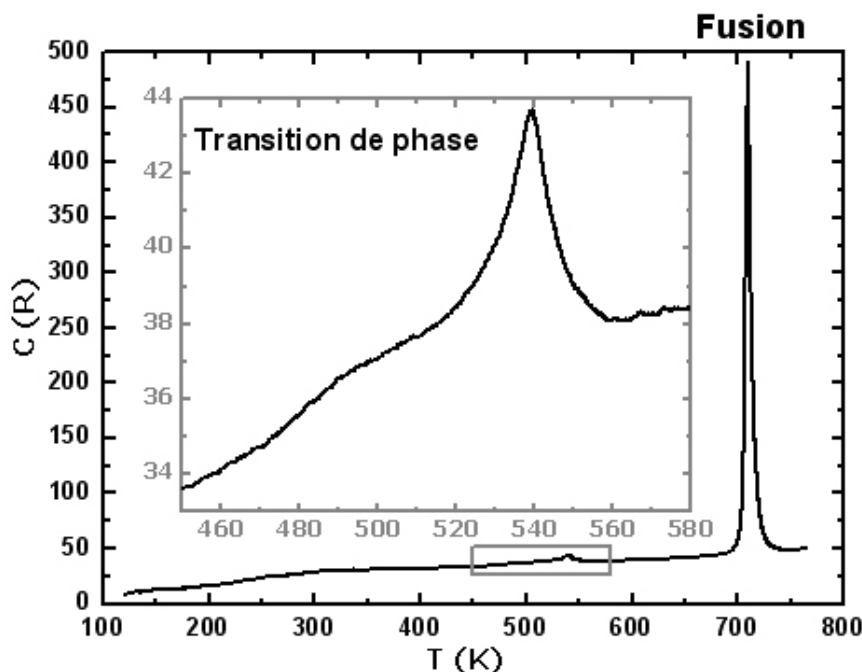


Figure II.2.4 – Variation de la capacité calorifique exprimée en R ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) de KPb_2Cl_5 en fonction de T . L'agrandissement sur la courbe montre le pic dû à la transition de phase.

La température de fusion ($T_f = 705,4 \pm 1,00 \text{ K}$ soit $T_f \approx 432,4 \text{ }^\circ\text{C}$) déterminée par extrapolation⁶, est en bon accord avec les données de Lorentz. L'enthalpie et l'entropie de fusion valent $\Delta H_f = 46,33 \pm 3,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta S_f = 7,90 \pm 0,5 \text{ R}$.

Le second signal, présenté dans l'agrandissement, correspond à la transition de phase. La variation de C_p présente une forme particulière puisque l'on observe dès 480 K ($\approx 206^\circ\text{C}$) une légère inflexion de la ligne de base, se traduisant par une élévation d'environ 0,8 R, suivi d'un pic caractéristique d'une transition du premier ordre. De ces mesures, nous pouvons extraire : $T_t = 528 \pm 1,00 \text{ K}$ ($\approx 255^\circ\text{C}$), $\Delta H_t = 788,4 \pm 52,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta S_t = 0,179 \pm 0,013 \text{ R}$, auxquelles il faut ajouter la variation

⁶La température de fusion correspond au point d'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion du signal. Ce procédé permet d'estimer une température de manière indépendante de la vitesse de balayage en température.

d'entropie due à l'inflexion de ligne de base estimé à $\Delta S_{pré} = 0,155 \pm 0,013$ R.

Enfin, les remarques suivantes peuvent être faites :

- A 300 K, la capacité calorifique prend une valeur supérieure à la limite 3NR de Dulong et Petit, c'est-à-dire dans notre cas, vers une valeur de 24 R, ce qui peut s'expliquer par l'importance des coefficients d'expansion thermique ($\approx 40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ;
- La variation de C_p au cours de la fusion, environ 3,1 R, suggère une contribution importante des degrés de liberté de vibration du liquide dans ΔS_f ;
- La variation de C_p des cristaux dopés Er^{3+} est similaire aux cristaux purs indiquant que les effets cryoscopiques sont faibles, compris dans la barre d'erreur de la mesure ;
- La présence d'ion Er^{3+} n'a aucune influence sur la transition de phase.

A partir de ces données (C_p , T_t , T_f , ΔH_f , ΔH_t), il est possible de remonter aux fonctions thermodynamiques H, S et G du cristal en fonction de la température à partir des relations suivantes [22] :

$$\Delta H(T) = a + bT + cT^2 + \frac{d}{T^{-1}}$$

et

$$\Delta G(T) = a + bT \cdot \ln(T) + cT^2 + \frac{d}{T^{-1}} + eT$$

Les différents facteurs numériques ont pu être estimés à partir de la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température et sont résumés dans le tableau II.2.7.

T	a	b	c	d	e
120,1-528,1	-51,609	0,188	0,00013	3416,235	
	-56,725	-0,202	-0,00012	1985,739	1,316
528,1-705,4	1385,319	-2,181	0,00143	-285 362,853	
	864,643	1,325	-0,00096	-90 046,595	-9,225
705,4-765,9	-1825,810	2,832	-0,00111	426 437,911	
	670 758,569	904,175	-0,406	-82 898 882	-6427,956

Tableau II.2.7 – Tableau regroupant les coefficients numériques déterminés à partir de nos données expérimentales et qui ont été utilisés pour le calcul des fonctions thermodynamiques présentées figure II.2.5.

Une transition du premier ordre est caractérisée par un comportement hystérique. Pour mettre en évidence un tel comportement, nous avons effectué des cycles en température autour de la transition, qui permettent d'une part de confirmer l'ordre de la transition déduite de la forme du pic, et d'autre part, d'estimer la production d'entropie associée à un cycle. La figure II.2.6 représente la variation du degré

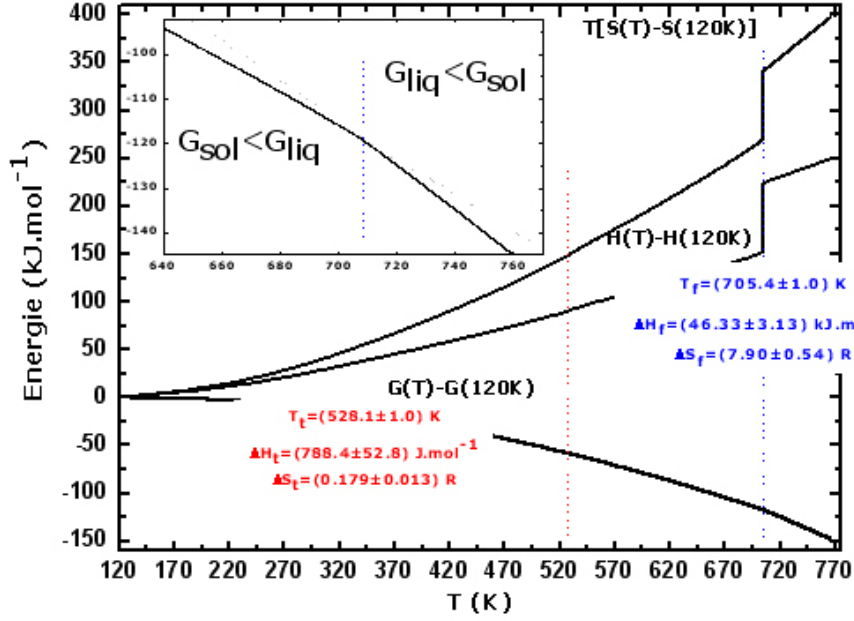


Figure II.2.5 – Fonctions thermodynamiques de KPb_2Cl_5 calculées à partir de la chaleur spécifique à partir des expressions mentionnées dans le texte.

d'avancement de la transition $\xi(t)$, évaluée par la formule suivante en fonction de la température pour différents cycles successifs :

$$\xi(t) = \frac{\Delta H_t(t)}{\Delta H_t}$$

Tout d'abord, nous pouvons observer que la courbe (figure II.2.6) présente, comme attendu pour une transition du premier ordre, une hystérèse en température évaluée à 16 K et répétable sur au moins 30 cycles. L'aire de cette boucle d'hystérésis pour $\xi = 0,5$ reste constante au cours des 30 cycles, nous permettant de calculer la chaleur dissipée à $\approx 41,8$ J par cycle, valeur cohérente avec celle que l'on peut estimer par l'expression de Smith [23]. Enfin, nous pouvons déterminer la production d'entropie associée à un cycle thermique autour de la transition par la relation [24] :

$$\Delta_i S = \Delta H_t \cdot \frac{\Delta T}{T_t}$$

où ΔH_t représente l'enthalpie de la transition, ΔT l'hystérèse en température ($\Delta T = T_{fin} - T_{ini}$) et T_t la température de la transition estimée à $\xi = 0,5$ empiriquement comme $\sqrt{T_{ini} \cdot T_{fin}}$. L'indice i signifie irréversible car il s'agit de processus irréversibles $\Delta S = \Delta_e S + \Delta_i S$, comme par exemple l'avancée des interfaces qui subit des frottements, ceux-ci étant à l'origine de la dissipation d'énergie. La production d'entropie produite au cours d'un cycle en température autour de la transition vaut $\approx 0,01$ R soit 0,13 % de l'entropie de fusion⁷.

⁷Nous avons comparé cette production d'entropie associée à un cycle en température autour de la

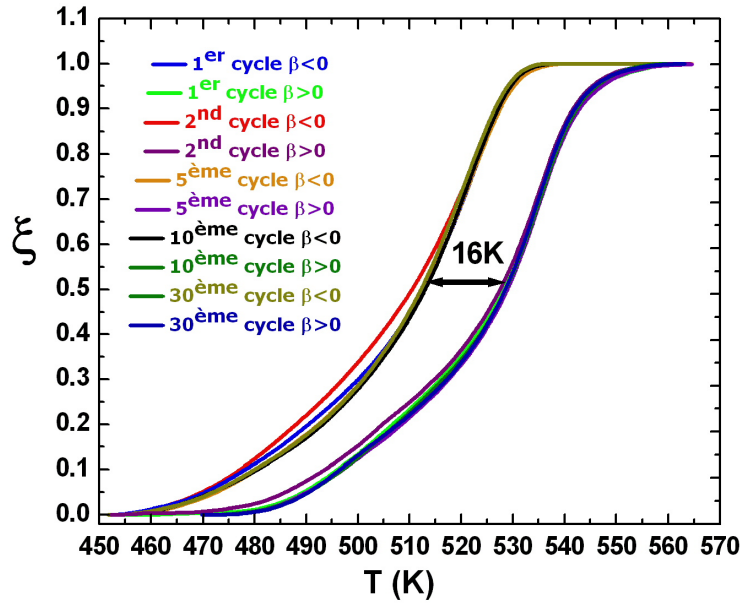


Figure II.2.6 – Degré d’avancement de la transition de phase en fonction de la température pour plusieurs cycles successifs.

2.3 Tl_3PbBr_5

Peu de données existent sur ce matériau. Keller décrit en 1981 une inflexion sur la ligne de base du signal ATD⁸ qu’il attribua à une transition du second ordre à 239°C due à une transition de phase $\text{P4}_1 \rightarrow \text{P2}_12_12_1$. Pour vérifier son hypothèse, il détermina les structures haute et basse température de ce composé. De façon contradictoire avec le caractère supposé du second ordre de cette transition, il détermina la structure haute température à partir d’un cristal trempé, c’est-à-dire refroidi brutalement. Par ailleurs, une étude simultanée à la nôtre [36] révéla des difficultés de croissance de ce matériau (sans invoquer l’existence d’une transition de phase bien que des mesures ATD aient été réalisées). Comme dans le cas de KPb_2Cl_5 , il nous a donc semblé indispensable de clarifier cette question.

La figure II.2.7 montre les pics de fusion et de solidification du composé, desquels nous pouvons extraire les grandeurs thermodynamiques suivantes (rassemblées dans le tableau II.2.8) :

- $\Delta H_f = 54,99 \pm 3,71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta S_f = 9,98 \pm 0,68 \text{ R}$
- $T_f = 662,6 \pm 1,0 \text{ K}$

transition à l’entropie de fusion car cette dernière est une mesure de l’ordre maximum qui est gagné à la solidification (si l’on suppose que le liquide est parfaitement désordonné).

⁸ATD : Analyse Thermique Différentielle.

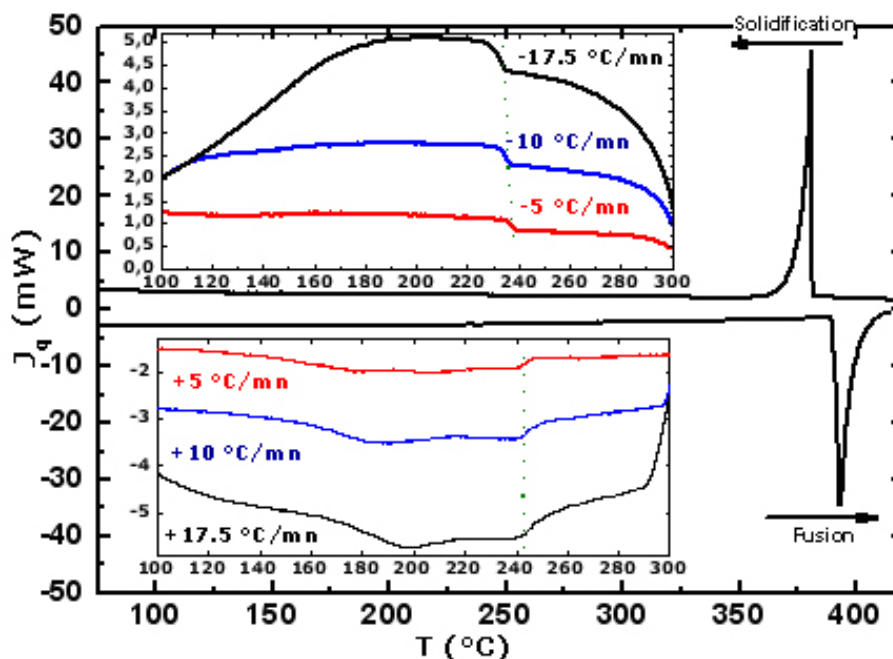


Figure II.2.7 – Variation du flux de chaleur en fonction de la température enregistré par DSC pour Tl_3PbBr_5 . Les agrandissements focalisent sur la transition de phase, pour différentes vitesses de balayage.

On distingue également au cours du refroidissement une transition de phase du premier ordre à $\approx 237^\circ\text{C}$ (agrandissement figure II.2.7) qui s'étend sur plus de 85°C . Les grandeurs thermodynamiques associées à cette transition sont résumées ci-dessous (et dans tableau II.2.8) :

- $\Delta H_t \approx 3,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\Delta S_t \approx 0,9 \text{ R}$
- $T_f \approx 237^\circ\text{C}$ (450 K)

Ces valeurs n'ont pu être déterminées que grossièrement en raison du large domaine de température (plus de 85°C) sur lequel le pic thermique s'étale. Par ailleurs, ni la vitesse de balayage ni les 10 cycles en température n'affectent la température de transition et la forme du pic. Ces cycles confirment le caractère premier ordre de cette transition, puisqu'il apparaît une hystérèse répétable en température, $\Delta T_{\text{hyst}} = 9,3^\circ\text{C}$ (figure II.2.7). Par ailleurs, d'une manière analogue à celle décrite pour KPb_2Cl_5 , nous avons estimé la production d'entropie produite par un cycle autour de la transition à $\approx 0,015 \text{ R}$ soit $0,15 \%$ de l'entropie de fusion.

Enfin notons, qu'il a été possible de déterminer la chaleur spécifique de ce composé pour des températures inférieures à 147°C (420 K) (figure II.2.8).

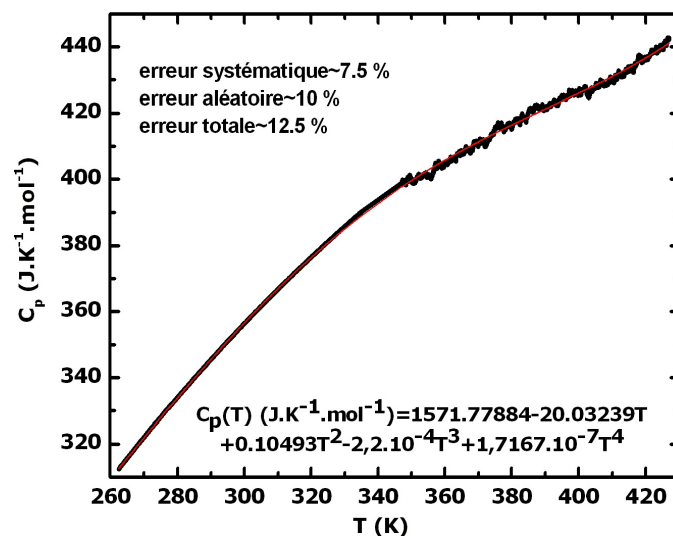


Figure II.2.8 – Variation de la capacité calorifique de Tl_3PbBr_5 en fonction de la température. La courbe observée peut s'ajuster avec un polynôme du type de celui donné sur la figure.

2.4 Tl_3PbCl_5

Keller démontra par ATD en 1983, que ce composé présente une transition de phase à 155°C ($\approx 428 \text{ K}$). Cette expérience réalisée sur 4 g de Tl_3PbCl_5 trempé à partir de la phase haute température et recuit à 135°C pendant deux mois, mit en évidence une transition de phase du premier ordre présentant un fort caractère hystérétique, puisqu'elle ne put être détectée que lors du premier balayage ascendant.

La figure II.2.9 représente la variation du flux de chaleur de Tl_3PbCl_5 en fonction de la température. Une nouvelle fois il a été possible d'extraire à partir de ces courbes les grandeurs thermodynamiques suivante (voir aussi le tableau II.2.8) :

- $\Delta H_f = 58,3 \pm 4,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta S_f = 10,4 \pm 0,8 \text{ R}$
- $T_f \approx 396^\circ\text{C}$ (669 K)

La transition de phase apparaît clairement visible lors du premier balayage ascendant (voir agrandissement figure II.2.9) puis devient ensuite indétectable lors de la descente en température et des cycles thermiques suivants, révélant son caractère fortement hystérétique. La forme de la variation du flux de chaleur lors de la première montée en température suggère une transition du premier ordre caractérisée par les grandeurs thermodynamiques :

- $\Delta H_t \approx 1,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta S_t \approx 0,45 \text{ R}$
- $T_f \approx 171^\circ\text{C}$ ($444 \pm 2 \text{ K}$)

Ces grandeurs constituent vraisemblablement des valeurs par défaut, le cristal ayant déjà subi un refroidissement au cours de la cristallogénèse.

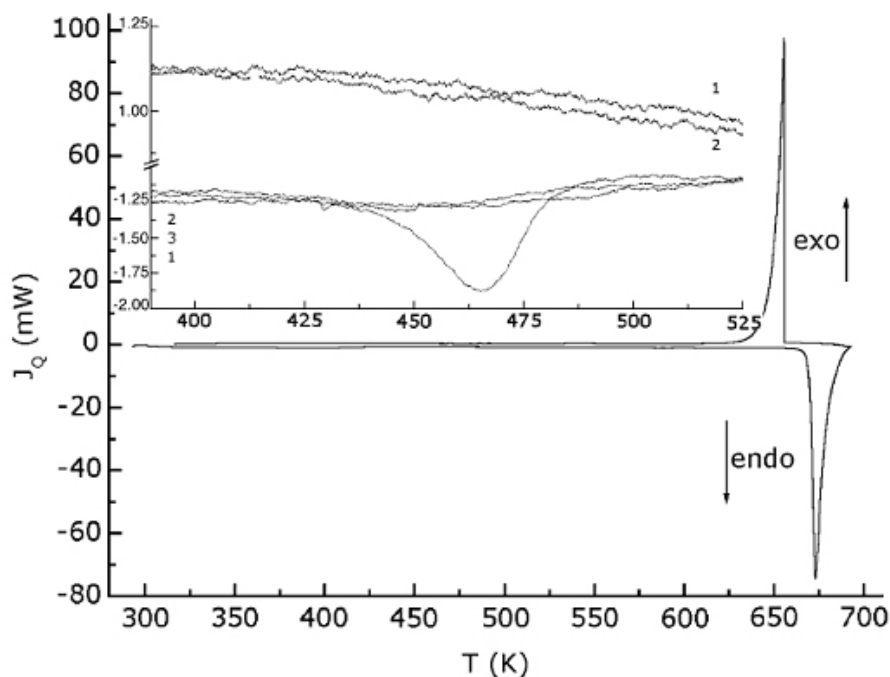


Figure II.2.9 – Flux de chaleur en fonction de la température des monocristaux de Tl_3PbCl_5 . L'agrandissement montre le pic attribué à la transition de phase. Les numéros indiquent les première, seconde et troisième montée en température, et les première et seconde descente en température.

2.5 Bilan des mesures de calorimétrie

L'ensemble des données thermodynamiques extraites des mesures précédentes est résumé dans le tableau II.2.8 :

	T_f (°C)	ΔH_f (kJ·mol ⁻¹)	ΔS_f (R)	T_t (°C)	ΔH_t (kJ·mol ⁻¹)	ΔS_t (R)	ΔT_h
KPb_2Cl_5	432	46,3	7,9	255	790	0,33	16
Tl_3PbCl_5	396	58,3	10,4	171	1700	0,45	?
Tl_3PbBr_5	389	55	10	237	3700	0,9	9,3

Tableau II.2.8 – Tableau regroupant les coefficients numériques déterminés à partir de nos données expérimentales et qui ont été utilisés pour le calcul des fonctions thermodynamiques présentées figure II.2.5.

Les trois cristaux étudiés présentent une température de fusion basse et une entropie de fusion plutôt élevée pour des composés ioniques. Par ailleurs, il apparaît pour ces trois matrices que les variations d'entropie de transition ΔS_t sont relativement faibles, suggérant que ces transitions ne sont pas de nature à compromettre la croissance de monocristaux de taille centimétrique.

Il nous reste à présent à estimer la cinétique de ces réactions. En effet, dans le cas d'une cinétique lente, il est possible de se retrouver in fine avec un mélange de deux phases ce qui peut considérablement détériorer les propriétés physiques du matériau.

2.6 Transitions proche de l'équilibre ?

Defay et Prigogine [37] ont proposé une relation permettant d'estimer l'écart à l'équilibre d'une transformation physicochimique. Cette relation donne l'évolution temporelle de l'affinité. Avant d'énoncer cette loi rappelons brièvement la notion d'affinité.

L'énergie interne U s'exprime comme :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) \cdot dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \cdot dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right) \cdot d\xi$$

Pour une transformation ayant lieu à p et T constantes, il est possible de montrer que :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = d\xi \sum_i \mu_i \nu_i$$

Or, pour une transformation à T et p constantes :

$$dG = -T \cdot dS'$$

où dS' représente la création d'entropie lors de la transformation.

Par conséquent :

$$T \cdot dS' = -d\xi \sum_i \mu_i \nu_i = Ad\xi$$

où A est l'affinité de la réaction. Cette expression peut être réécrite sous sa forme originale appelée inégalité de de Donder [38] :

$$\frac{dQ'}{dt} = A \frac{d\xi}{dt} = A \cdot \nu \geq 0$$

Plusieurs cas de figure apparaissent :

- $A = 0$ et $\nu = 0$: le système est à l'équilibre ;

- $A \neq 0$ et $\nu = 0$: le système est dans un faux équilibre. C'est le cas par exemple des réactions chimiques qui nécessitent un catalyseur alors qu'elles sont thermodynamiquement favorisées ;
- $A > 0$ et $\nu \geq 0$: la réaction est thermodynamiquement et cinétiquement favorisée ;
- $A < 0$ et $\nu \leq 0$: la réaction est thermodynamiquement défavorable.

On peut remarquer que l'affinité et la vitesse de réaction ont toujours le même signe. C'est pourquoi l'on dit que *le signe de l'affinité règle le signe de la vitesse*.

Prigogine et Defay [37] ont établi une loi de variation de l'affinité A en fonction du temps :

$$\frac{dA}{dt} = \frac{A - \Delta H_t}{T_t} \cdot \frac{dT}{dt} - \Delta V_t \cdot \frac{dp}{dt} - \Theta \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

Précisons la signification des différents paramètres contenus dans cette expression :

- ΔH_t représente la chaleur latente de la transition ;
- T_t représente la température de la transition ;
- $dT/dt = \beta$ représente la variation de la température en fonction du temps
- dp/dt représente la variation de la pression en fonction du temps. Cette donnée, inaccessible expérimentalement, peut être exprimée à l'aide de la loi des gaz parfaits puisque les creusets DSC sont scellés sous 1 atm et qu'aux températures de travail (inférieures à 600°C), il est possible de supposer que :

$$\frac{dp}{dt} = \frac{NR}{V} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{NR}{V} \cdot \beta$$

- Θ représente la dérivée seconde de l'énergie libre :

$$\Theta = \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}$$

- enfin, $d\xi/dt$ représente la vitesse de la transition.

Les trois premières grandeurs sont accessibles par une mesure DSC. Par ailleurs, si l'on suppose que la transition est une transition proche de l'équilibre ($A \ll RT$) et que $A \ll \Delta H_t$, alors la variation de la vitesse de réaction peut s'exprimer comme :

$$\frac{d\xi}{dt} = \nu = a_{(p,T)} \cdot A$$

Si l'on suppose que p et T varient linéairement en fonction du temps on peut considérer, en première approximation, la valeur moyenne des différentes grandeurs thermodynamiques sur l'intervalle. L'expression peut alors se mettre sous une forme linéaire en A :

$$\frac{dA}{dt} \approx \frac{\Delta H_t}{T_t} \cdot \beta - \Delta V_t \cdot \frac{NR}{V} \cdot \beta - \Theta_{av} \nu$$

qui peut se réécrire :

$$\frac{dA}{dt} + \frac{A}{\tau_r} \approx k$$

avec :

$$\tau_r = \frac{1}{a\Theta} \text{ et } k = \frac{\Delta H_t}{T_t} \cdot \beta - \Delta V_t \cdot \frac{NR}{V} \cdot \beta$$

d'où il découle aisément que :

$$A(t) \approx k\tau_r \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right]$$

où τ_r représente la constante de temps de relaxation de l'affinité.

Au cours du temps, l'affinité varie de 0, lorsque le système est à l'équilibre, à $k\tau_r$. Pour que la transformation reste proche de l'équilibre il faut donc que le produit $k\tau_r$ soit faible devant ΔH_t et RT. Nous avons donc essayé de déterminer l'ordre de grandeur de k et τ_r en supposant que :

$$k \approx -\frac{\Delta H}{\Delta t_t} - \frac{\Delta V_m}{V_m} R\beta \text{ et } \tau_r \approx \frac{L^2}{2D}$$

dans laquelle Δt_t représente la durée de la transition estimée par DSC en prenant comme point initial le point à partir duquel le signal DSC s'écarte de la ligne de base et comme point final le pic de la transition. En effet, c'est au maximum du pic que la réaction est terminée, ce qui suit étant une émanation de la réponse de la DSC et du cristal. Les autres paramètres peuvent aussi tous être déterminés puisque comme déjà énoncé, β représente la vitesse de balayage tandis que ΔV_m et V_m représentent respectivement la variation de volume molaire à p et T constantes et le volume molaire. Ces deux grandeurs sont directement accessibles lors de mesures par diffraction des rayons X en température.

La détermination du temps de relaxation ou plus précisément d'une borne par excès de ce temps, a été réalisée au moyen d'expériences de trempe. Pour ce faire, des échantillons recuits à une température supérieure à la température de transition sont refroidis brutalement par trempe et immersion dans un mélange eau-glace. Une analyse enthalpique différentielle est ensuite effectuée sur ces monocristaux. Si le signal DSC du cristal trempé est identique à celui d'un cristal non trempé alors on déduit que le temps de refroidissement intrinsèque du système (cristal + quartz) est plus long que τ_r . L'estimation par défaut de ce temps de refroidissement se fait aisément au moyen de la formule suivante :

$$\tau_{ref} = \tau_{cristal} + \tau_{SiO_2}$$

avec :

$$\tau_i = \frac{\rho_i C_{p_i} L_i^2}{M_i \kappa_i}$$

Dans cette expression, L_i représente la longueur caractéristique de l'échantillon et κ_i sa conductivité thermique. Notons que nous avons appliqué ce raisonnement uniquement aux transitions de phase de KPb_2Cl_5 et Tl_3PbBr_5 .

	C_{p_i} R	κ_i $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$	M_i $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	ρ_i $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	L_i	τ_{ref} s
KPb_2Cl_5	40,3	4,62	630,743	4,79	1,8	$< 1,9$
Tl_3PbBr_5	48	0,4 - 4	1219,86	6,8	0,8	< 3
Tl_3PbCl_5			997,613	6,24	?	?

Tableau II.2.9 – Paramètres utilisés pour le calcul.

	ΔH_t $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Δt s	ΔV_m $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	V_m $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	β $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	k $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k\tau_{ref}$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	RT_t $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
KPb_2Cl_5	790	52	5,2	131,68	± 10	11,6	≤ 22	$\approx 4,4$
Tl_3PbBr_5	≈ 3700	224	5,4	179,39	± 10	14	≤ 42	$\approx 4,2$
Tl_3PbCl_5	≈ 1700	131,4	-0,64	160,55	± 10	13		

Tableau II.2.10 – Paramètres utilisés pour le calcul.

En conclusion, il est possible de vérifier à posteriori pour les cristaux de KPb_2Cl_5 et Tl_3PbBr_5 que la transition de phase s'effectue dans des conditions proches de l'équilibre défini par Prigogine et Defay [37] puisque $A \ll H$ et $A \ll RT_t$. Par ailleurs, nous avons comparé les valeurs des affinités calculées par cette approche avec une autre approche développée par Smith [23]. Dans le cas de KPb_2Cl_5 , l'approche Smith aboutit à une affinité de $35 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, c'est-à-dire au même ordre de grandeur que nous avons obtenu ⁹.

Au vue de cette étude, il apparaît que ces deux transitions du premier ordre sont proche de l'équilibre et présentent une cinétique rapide. Elles semblent donc bénignes et ne peuvent pas expliquer à elles seules d'éventuelles difficultés de cristallogénèse.

Dans le cas de Tl_3PbCl_5 , il n'est pas possible d'appliquer ce type de raisonnement car le temps de relaxation est beaucoup trop long. Si l'on suppose que le temps de relaxation peut être approché selon :

$$\tau_r \approx \frac{L^2}{2D}$$

où L représente la longueur caractéristique de diffusion et D le coefficient de diffusion cationique, alors la force motrice de la réaction (avec $L = 1 \text{ }\mu\text{m}$ et $D \approx 10^{-11} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

⁹Le modèle de Smith n'est pas applicable pour la matrice Tl_3PbBr_5 car il existe une relaxation du système qui se traduit par un éclatement des échantillons trempés.

vaut $A \approx k \cdot \tau_r \approx 6,5 kJ \cdot mol^{-1}$, en contradiction avec l'hypothèse initiale selon laquelle $A \ll RT \approx 3,7 kJ \cdot mol^{-1}$. Il s'agit donc bien d'un processus hors équilibre. En réalité, pour que la transition se fasse dans des conditions proches de l'équilibre, il faudrait que le coefficient d'interdiffusion des Tl^+ et Pb^{2+} soit de l'ordre de $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ou bien que la longueur de diffusion soit de $\approx 24 \mu\text{m}$ avec un coefficient de diffusion de $D \approx 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

3 Conclusion sur les transitions de phase : Comparaison des données structurales et thermodynamiques

3.1 KPb_2Cl_5

Après avoir résolu les structures haute et basse température de KPb_2Cl_5 , nous avons essayé de confronter ces résultats aux données de DSC afin de proposer un mécanisme microscopique pouvant expliquer cette transition de phase.

La variation des paramètres de maille sur une gamme de température allant de 300 à 670 K présentée figure II.3.1 révèle deux comportements. Entre 293 et 573 K, la variation des paramètres a et b apparaît quasi linéaire tandis que la variation du paramètre c présente deux ruptures de pente à 473 K et 573 K, respectivement. Les températures de ces deux ruptures de pentes coïncident avec les températures de début et de fin de la transition de phase. Par ailleurs, la connaissance de la variation des paramètres de maille en fonction de la température permet d'estimer les coefficients de dilatation thermique, notée α_{hkl} , selon la direction cristallographique $[hkl]$ via l'expression :

$$\alpha_{hkl} = \frac{1}{[hkl]} \cdot \frac{d[hkl]}{dT}$$

Les valeurs des coefficients d'expansion thermique obtenues entre 293 K et 598 K sont les suivantes :

- $\alpha_a \approx 38,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- $\alpha_b \approx 42,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- $\alpha_c \approx 39,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Ces coefficients de dilatation thermique sont relativement élevés comparé aux valeurs $\leq 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ généralement rencontrées chez les oxydes et fluorures (tableau II.3.11). Par ailleurs, le caractère isotrope de ces dilatations indique que la structure présente une dimensionalité élevée (3D). A proximité de la transition de phase ce caractère isotrope disparaît puisque la valeur de α_c augmente sensiblement pour atteindre $\alpha_c \approx 97,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. En outre, il serait intéressant de pouvoir contrôler l'orientation de croissance de nos monocristaux afin de pouvoir faire croître ces derniers avec la direction \vec{c} perpendiculaire à la direction de croissance et parallèle à la direction selon laquelle le gradient thermique est le plus faible. En outre, il est

Matériau	Groupe d'espace	α_a 10^{-6} K^{-1}	α_b 10^{-6} K^{-1}	α_c 10^{-6} K^{-1}	Référence
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Ia - 3d	6,7			[25]
YVO_4	$\text{I4}_1/\text{amd}$	1,5		8,2	[26]
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$\text{P6}_3/\text{m}$	9,4		10	[27]
$\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}$	Cm	9,9	9,8	12,8	[28]
Y_2SiO_5	$\text{C2}/\text{c}$	1,1	7,5	9,5	[29]
$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{C2}/\text{m}$	6,3	4,9	2	[30]
CaGdAlO_4	I4mmm	10,1		16,2	[31]
GdAlO_3	Pnma	11,6	4,9	8	[31]
LiYF_4	$\text{I4}_1/\text{a}$	13		8	[32]
CaF_2	Fm-3m	26			[33]
SrF_2	Fm-3m	20			[33]
Tl_3PbBr_5	$\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$	41		62	
KPb_2Cl_5	$\text{P2}_1/\text{c}$	38,6	42,6	39,3	

Tableau II.3.11 – Tableau regroupant les coefficients de dilatation thermique des divers matériaux.

important de noter que, lors du refroidissement des cristaux de KPb_2Cl_5 , un palier est effectué à 560 K pendant 24 heures afin de limiter les contraintes provoquées par cette variation anisotrope de α_c .

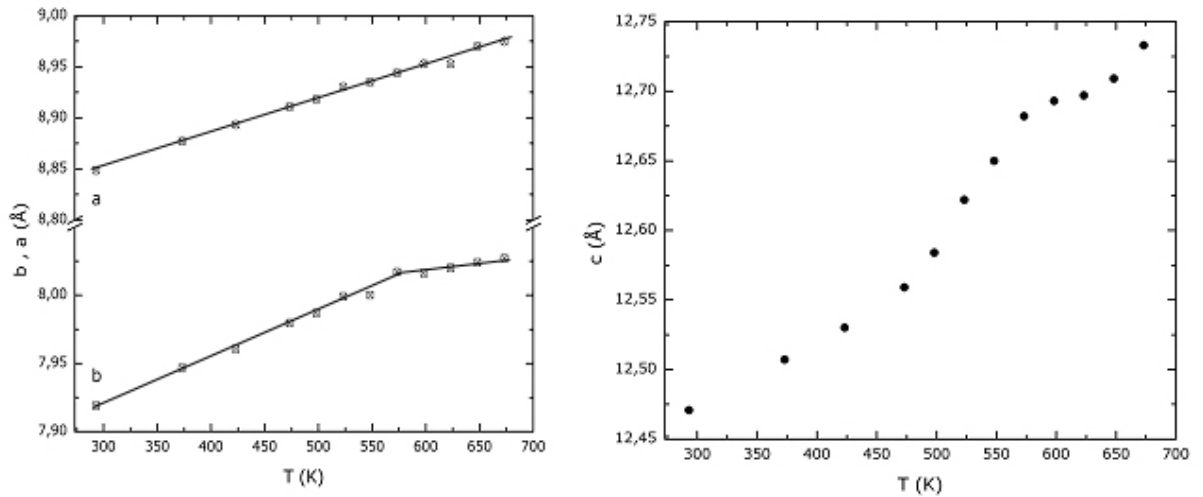


Figure II.3.1 – Variation des paramètres de maille de KPb_2Cl_5 en fonction de la température. Si la variation des paramètres a et b est linéaire, celle de c présente deux ruptures de pente à 473 K et 573 K. Ces températures correspondent d'ailleurs au début et à la fin de la transition de phase étudiée par DSC (cf. figure II.2.4).

La variation en température des paramètres d'agitation thermique U_{ii} est pré-

sentée figure II.3.2. Entre 293 et 473 K, les variations des coefficients d'agitation en fonction de la température selon les directions [100], [010] et [001] sont toutes du même ordre de grandeur, soulignant une nouvelle fois le caractère tridimensionnel de cette structure. A proximité de la température de transition de phase l'augmentation des U_{ii} n'est plus similaire, traduisant une diffusion anisotrope des cations $K^+ / Pb^{2+}(2)$. En effet, l'augmentation des facteurs d'agitation du $Pb^{2+}(1)$ est moins marquée que celle des cations $K^+ / Pb^{2+}(2)$. De la même manière, le paramètre U_{33} relatif aux anions $Cl^-(1)$ présente une nette augmentation entre 473 et 548 K, tandis que la variation de U_{11} et U_{22} entre ces deux températures reste linéaire. Ce phénomène est aussi observé pour les autres anions $Cl^-(2)$, $Cl^-(3)$ et $Cl^-(5)$ dans une direction différente puisque l'augmentation se fait essentiellement dans la direction [100]. La connaissance de la structure cristallographique de KPb_2Cl_5 permet de proposer trois chemins de diffusion des cations $K^+ / Pb^{2+}(2)$ suivants :

- Saut selon la direction [100] à travers les faces triangulaires formées par les anions $Cl^-(3)$ - $Cl^-(5)$ - $Cl^-(2)$;
- Saut selon la direction [010] à travers les faces triangulaires formées par les anions $Cl^-(1)$ - $Cl^-(2)$ - $Cl^-(3)$ (figure II.3.3) ;
- Saut selon la direction [001] à travers l'arrête formée par les anions $Cl^-(5)$ - $Cl^-(5)$ (figure II.3.3).

Si l'on confronte ces trois possibilités aux variations des facteurs d'agitation, le dernier chemin apparaît le plus probable. En effet, l'anisotropie de la variation des facteurs U_{ii} de $Cl^-(1)$ selon [001] et de $Cl^-(5)$ selon [100] sont en bon accord avec le dernier chemin de diffusion comme le montre clairement la figure II.3.3. Une telle interprétation doit cependant être confirmée par des calculs d'énergie d'activation nécessaire à la diffusion des ions dans les trois directions de l'espace.

Enfin, il est possible de comparer l'entropie de la transition mesuré par DSC avec des relations empiriques utilisant les données cristallographiques. On peut ainsi estimer l'entropie de position à partir de la relation suivante :

$$\Delta S_{conf} = R \ln \left(\frac{x_{BT}}{x_{HT}} \right) \quad (II.3.1)$$

dans laquelle, x_{BT} et x_{HT} représentent le nombre de coordonnées atomiques libres lors de l'affinement des phases basse et haute température, respectivement. On obtient alors une valeur de 0,345 R qui expliquerait à elle seule l'entropie de transition mesurée ($\Delta S_t = 0,33$ R). Notons que ce résultat semble en accord avec les données expérimentales qui indiquent que l'entropie de vibration est proche de zéro ($\Delta S_{vibr} \approx 0$). L'estimation de cette entropie de configuration est réalisée à partir des données de DSC. En effet, si un système présente à la transition un réarrangement de ses modes de vibration, une modification de la ligne de base est attendue. Or, dans le cas présent, l'extrapolation de la ligne de base du signal à température ambiante coïncide avec la ligne de base obtenue pour des températures supérieures à la température de transition (figure II.2.4). Nous avons donc montré que la transition de phase de KPb_2Cl_5 est une transition du premier ordre provoquée par une mise ordre cationique [2].

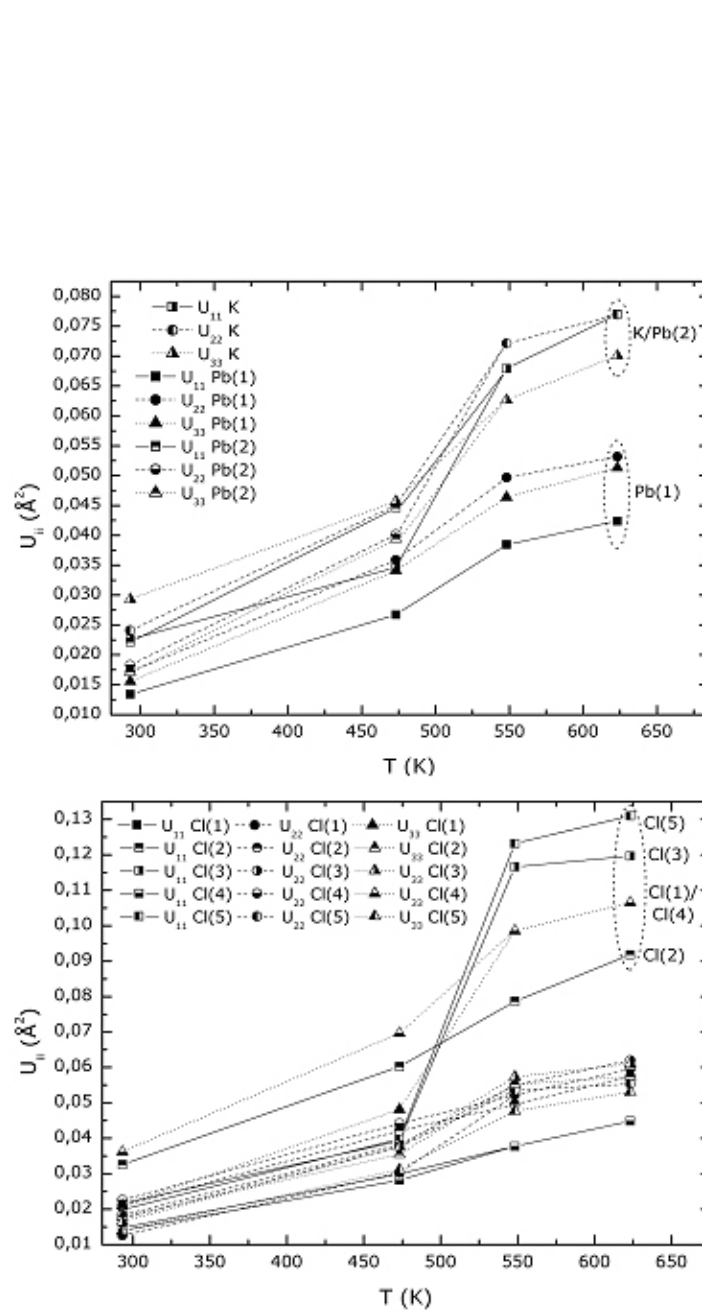


Figure II.3.2 – Éléments diagonaux U_{ii} des facteurs d'agitation thermique des cations (haut) et des anions (bas), affinés en fonction de la température.

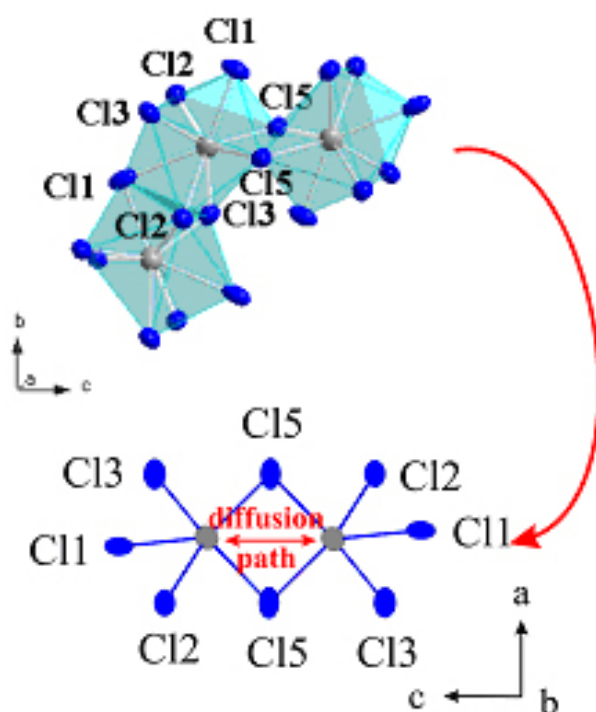


Figure II.3.3 – Schéma d'un chemin de diffusion possible des cations K^+ et Pb^{2+} (2) déduit de l'anisotropie des vibrations thermiques des anions Cl^- .

3.2 Tl_3PbBr_5

Les résultats obtenus au cours de notre analyse sont en désaccord avec les premières conclusions de Keller. En effet, nous avons montré le caractère premier ordre de cette transition. Par ailleurs, l'hypothèse avancée d'une mise en ordre cationique ($P4_1 \rightarrow P2_12_1 2_1$) ne s'accorde pas bien avec une variation de l'entropie de configuration qui serait nulle, d'après la loi empirique précédente (équation II.3.1 avec 27 coordonnées atomiques libres à ajuster dans les deux phases).

Par ailleurs, les déplacements moyens déterminés par Keller sont deux fois plus élevés dans la phase haute température que dans la phase basse température. Ce type de comportement provient d'une redistribution des modes de vibrations au sein du cristal lors de la transition. On s'attend donc à observer une modification de la ligne de base de notre signal DSC. Nous n'avons cependant pas pu mesurer la C_p de ce cristal au delà de la température de transition car il est difficile d'atteindre le régime stationnaire nécessaire.

Comme pour KPb_2Cl_5 , les difficultés de croissance ne semblent donc pas attribuables à la transition de phase proprement dite. Par contre, en ce qui concerne Tl_3PbBr_5 les coefficients d'expansion thermique élevés déterminés par Keller $\alpha_{11} \approx 41.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{33} \approx 62.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et la faiblesse des modules de dureté pourraient être à l'origine des difficultés de croissance et des craquelures apparaissant lors de la mise en forme (collage à la cire d'abeille) à des températures pourtant bien inférieures à celle de la transition.

3.3 Tl_3PbCl_5

L'origine de cette transition de phase présentant un caractère hystérétique important s'avère difficile à trouver. En effet, la nature tridimensionnelle et la densité importante de cette structure laisse présager une faible variation de l'entropie d'orientation entre les deux phases (mobilité réduite des polyèdres de coordinations). Par ailleurs, comme il n'existe pas de données précises sur la structure haute température, il semble prématuré de conclure sur la nature ordre-désordre de cette transition qui requièrait comme pour le cas de Tl_3PbBr_5 , l'utilisation de diffraction neutronique. Enfin, notons que l'application de la loi empirique (équation II.3.1) précédente aux données cristallographiques de Keller et de Skarstad aboutirait au constat suivant :

- Dans le cas d'une transition $P4_12_12 \rightarrow P2_12_12$, $\Delta S_{\text{position}} = 0 \text{ R}$;
- Dans le cas $P4_1 \rightarrow P2_12_12$, $\Delta S_{\text{position}} \approx 0,08 \text{ R}$.

ce qui ne permet pas de rendre compte de l'entropie de transition $\Delta S_{tr} \approx 0,45 \text{ R}$.

4 Propriétés optiques

L'un des principaux intérêts des halogénures de plomb réside dans leurs propriétés optiques, puisqu'ils présentent une grande fenêtre de transparence dans l'infrarouge résultant de leurs faibles fréquences de phonons.

4.1 Spectroscopie de transmission

4.1.1 Domaine de transparence

Afin de déterminer le domaine de transparence de nos matériaux ainsi que leur qualité cristalline (présence d'impuretés et de centres diffusants), nous avons enregistré des spectres de transmission entre 0,3 et 25 μm . Les transmissions dans le visible et dans le proche infrarouge d'une part, et le moyen infrarouge, d'autre part, ont été enregistrées au moyen d'un spectrophotomètre Perkin lambda 5 et d'un spectrophotomètre FTIR Nicolet magna 750.

Les trois cristaux étudiés dans le cadre de cette thèse présentent un domaine de transparence étendu (figure II.4.1). Les oscillations de la ligne de base observées dans l'infrarouge ($\lambda \approx 18 - 20 \mu\text{m}$) sur cette figure de transmission, résultent d'un phénomène d'interférence entre les deux faces parallèles des cristaux.

La limite de transmission d'un matériau à courte longueur d'onde résulte de l'absorption électronique dite absorption fondamentale du réseau. Cette absorption intervient lorsque l'énergie du photon incident est suffisante pour faire passer un électron de valence vers la bande de conduction. Il est facile d'identifier cette contribution sur les spectres puisqu'une telle absorption suit une loi exponentielle, appelée loi d'Urbach :

$$\alpha_{Urbach}(\lambda) = Cst.exp\left(\frac{a}{\lambda}\right)$$

Dans le visible, le spectre de transmission peut aussi être affecté par la diffusion, induite par des fluctuations locales de densité et donc d'indice de réfraction. Deux types de diffusion sont principalement rencontrés : la diffusion Rayleigh et la diffusion de Mie. La diffusion Rayleigh par les atomes constituant le cristal varie en λ^{-4} , ce qui la rend prépondérante à courte longueur d'onde. La diffusion de Mie est une diffusion extrinsèque car elle met en jeu des centres diffusants (bulles, inclusions). Les pertes induites par ce processus sont alors décrites par une loi en λ^{-2} si la taille de ces inclusions est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde incidente.

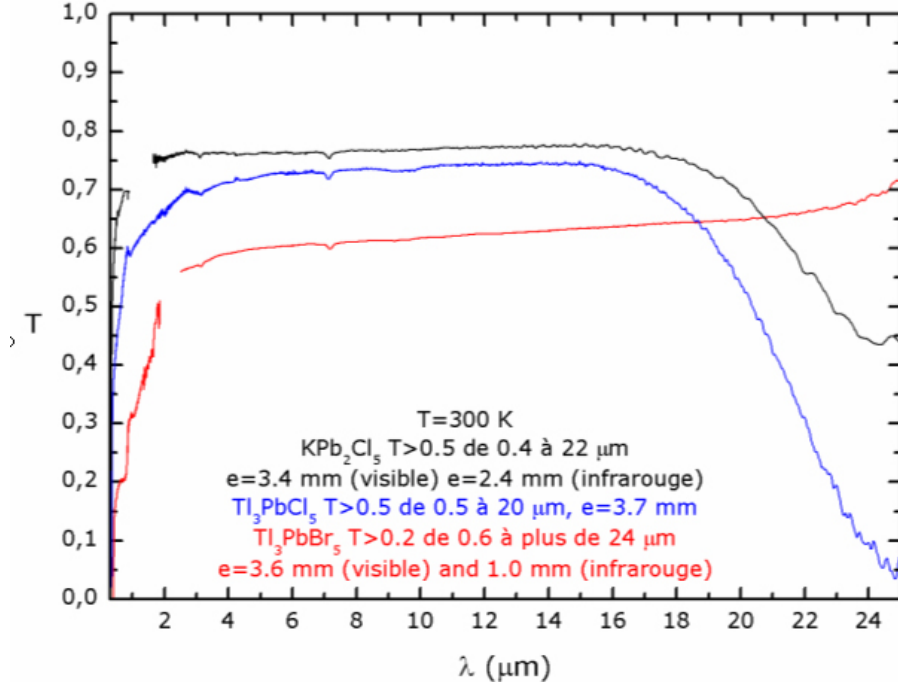


Figure II.4.1 – Spectres de transmission des cristaux KPb_2Cl_5 , Tl_3PbCl_5 et Tl_3PbBr_5 .

L'origine de l'absorption dans l'infrarouge est différente. En effet, la limite de transparence infrarouge, appelée aussi absorption multiphonon, est due aux vibrations de réseau du cristal. Il apparaît alors que des cristaux présentant de faibles énergies de phonon auront une transparence étendue dans l'infrarouge. Expérimentalement, nous observons ce phénomène puisque les deux chlorures sont transparents jusqu'à $20 \mu\text{m}$ tandis qu'aucune diminution de la transmission de Tl_3PbBr_5 n'est observée jusqu'à la limite de détection à $25 \mu\text{m}$. Dans l'infrarouge, les pertes extrinsèques sont provoquées par des absorptions parasites dues à la présence d'impuretés. Nous reviendrons plus en détail sur ce point à la fin de cette partie.

4.1.2 Indice de réfraction

Grâce à ces spectres, il est possible d'estimer l'indice de réfraction de nos différents cristaux par la relation dérivant directement des lois de Fresnel :

$$n \approx \frac{1 + \sqrt{1 - T^2}}{T}$$

Les indices obtenus autour de 650 nm par cette méthode sont les suivants :

- $n_{KPC} \approx 2,1$
- $n_{TPC} \approx 2,3$
- $n_{TPB} \approx 3$

Cependant en raison du caractère biaxe des structures cristallines de KPb_2Cl_5 et Tl_3PbBr_5 , des imperfections cristallines (surtout pour Tl_3PbBr_5) et de la qualité médiocre de l'état de surface de nos cristaux, ces valeurs sont en réalité des valeurs par excès des indices de réfraction. Afin de vérifier ces valeurs nous les avons comparées aux valeurs trouvées à l'aide de la relation empirique d'additivité des indices spécifiques [34], [35], qui permet d'estimer les indices de réfraction à partir de la composition et de la densité du matériau (ρ_i) par l'expression suivante :

$$K_{(GD)} = \sum_i P_i K_{(GD)i} \quad (\text{II.4.1})$$

où $K_{(GD)i}$ et P_i représentent respectivement l'indice de réfraction moyen spécifique et les fractions massiques des différents halogénures simples constitutifs i de chaque cristal (KCl , PbCl_2 pour KPb_2Cl_5 et TlCl , PbX_2 pour Tl_3PbX_5). La valeur de $K_{(GD)i}$ est obtenue par la relation :

$$K_{(GD)i} = \frac{n_i - 1}{\rho_i} \quad (\text{II.4.2})$$

A partir de ces deux relations et des données de la littérature, il a été possible d'estimer les indices de réfraction de nos trois matrices à 650 nm :

- $n_{KPC} \approx 2,07 \pm 0,10$
- $n_{TPC} \approx 2,30 \pm 0,10$
- $n_{TPB} \approx 2,30 \pm 0,10$

Les indices de réfraction calculés pour KPb_2Cl_5 et Tl_3PbCl_5 sont en bon accord avec les valeurs déduites des spectres de transmission. La valeur de l'indice de Tl_3PbBr_5 déduite de ces spectres est pour sa part beaucoup plus importante que la valeur "théorique", suggérant des pertes optiques supplémentaires. Nous attribuons l'origine de ces pertes à une mauvaise qualité de polissage, étape rendue délicate par la toxicité et la fragilité de ce matériau. Nous avons alors tenté de déterminer l'indice de réfraction de Tl_3PbBr_5 par une méthode ne nécessitant pas de transmission à travers l'échantillon. Nous avons choisi la méthode du minimum de déviation appelée aussi méthode de Brewster, dont la théorie et le montage sont décrits dans la thèse de V. Petit [39]. L'indice obtenu à 632 nm par cette méthode vaut $n_{TPB} \approx 2,23 \pm 0,10$. Cette valeur présente donc un meilleur accord avec l'indice déterminé par la relation empirique (équation I.4.1) et indique que l'échantillon étudié présente des pertes par diffusion importantes.

4.1.3 Impuretés

Sur l'ensemble de nos spectres infrarouge (figures II.4.2 et II.4.3), nous avons observé la présence de deux raies centrées à $3,10 \mu\text{m}$ ($\approx 3222 \text{ cm}^{-1}$) et $7,15 \mu\text{m}$ ($\approx 1398 \text{ cm}^{-1}$), respectivement. Ces raies, déjà décrites dans la littérature [40], [41] [21], [20], [42], sont attribuées à la présence de groupements hydroxyle OH^- et ammonium NH_4^+ . Par ailleurs, des mesures réalisées sur deux cristaux de KPb_2Cl_5 : Er^{3+} issus

de tirages différents semblent indiquer, d'une part, l'existence d'une corrélation entre ces deux types d'impuretés, et d'autre part, que le taux d'impuretés dans le cristal augmente lorsque la concentration en dopant augmente. Ce dernier point n'est pas surprenant. En effet, l'insertion d'ions trivalents dans la matrice s'accompagne nécessairement de création de lacunes favorisant l'insertion d'impuretés.

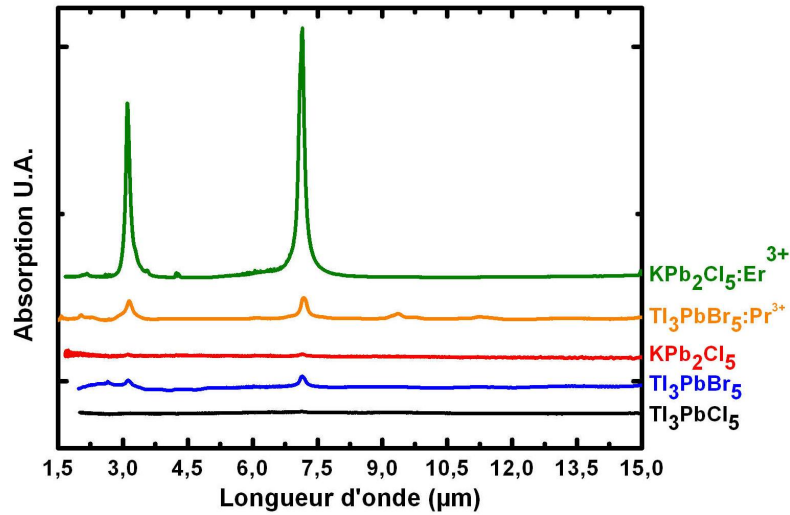


Figure II.4.2 – Comparaison de plusieurs spectres d'absorption enregistrés au moyen d'un FTIR. Toutes les intensités ont été normalisées par l'épaisseur de l'échantillon.

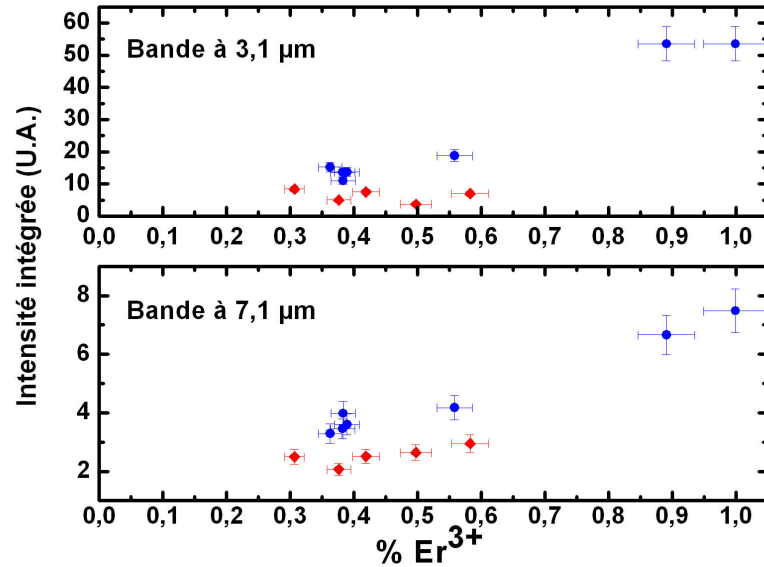


Figure II.4.3 – Variation de la quantité d'impuretés contenues dans deux cristaux de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ en fonction de la concentration molaire en ions Er^{3+} .

Enfin, nous avons mis au point un protocole de polissage adapté à ce type de matériaux. A cet effet, nous avons comparé les spectres infrarouge d'un cristal poli à sec sur papier émeri à ceux de cristaux polis avec différents solvants (éthanol absolu, éthylène glycol, huile de silicone) et différents abrasifs (opaline 1 μm , alumine 1 μm , diamant 3 μm). Cette étude a révélé que le diamant devrait être évité comme abrasif, car il pénètre le cristal. Les autres abrasifs ont donné de très bons résultats optiques, sans qu'aucun nouveau pic d'absorption n'ait été détecté. Notons toutefois que l'alumine permet d'obtenir plus rapidement que l'opaline des faces présentant une bonne qualité optique. En ce qui concerne les solvants, l'éthylène glycol constitue un compromis. En effet, l'éthanol absolu ne permet pas d'obtenir une bonne qualité optique (effet peau d'orange visible à l'oeil nu). Au contraire, l'huile de silicone combiné à de l'alumine permet d'obtenir un polissage de très bonne qualité. Cependant, les spectres infrarouge des cristaux polis avec ce solvant présentent un nombre important de bandes supplémentaires indiquant la présence de molécules de solvant adsorbées à la surface du cristal¹. Enfin, l'éthylène glycol aboutit à des surfaces présentant de bonnes qualités optiques, sans introduire d'impuretés dans le matériau puisque l'on retrouve un spectre infrarouge similaire au cristal poli à sec.

4.2 Spectroscopie Raman

Afin de réduire les probabilités des processus de relaxation non-radiatives par émission de phonons, il est nécessaire de travailler avec des matrices à basses énergies de phonons. En première approximation, la fréquence de vibration est inversement proportionnelle à la masse des ions composant la matrice, ce qui explique notre intérêt pour les chlorures et bromures de plomb. Les spectres Raman obtenus sur des cristaux non orientés sont présentés sur la figure II.4.4. Nous observons, comme attendu, que le mode Raman le plus énergétique diminue des chlorures aux bromures.

Par ailleurs, il est important de noter que les fréquences de phonons des matrices pures sont vraisemblablement différentes des fréquences de vibrations locales autour du défaut de l'ion de terre rare [43]. En effet, l'incorporation d'un ion trivalent dans la matrice s'accompagne nécessairement par la formation d'une lacune. Des calculs de perturbation couplés à des mesures spectroscopiques d'excitation très précises ont, en effet, montré que la densité de modes de vibration locaux au niveau de la terre rare est différente de celle due aux modes de vibration du réseau pur. Nous avons alors comparé différents cristaux dopés Er^{3+} avec des cristaux purs sans jamais mettre en évidence ce fait, sans doute en raison, d'une part, de la faible résolution du montage, et d'autre part, du faible taux de dopage de nos cristaux.

¹Cette adsorption est mise en évidence car il est possible d'éliminer les pics provoqués par l'utilisation de ce solvant en nettoyant les surfaces à l'acétone. Les impuretés sont donc en surface et non en volume.

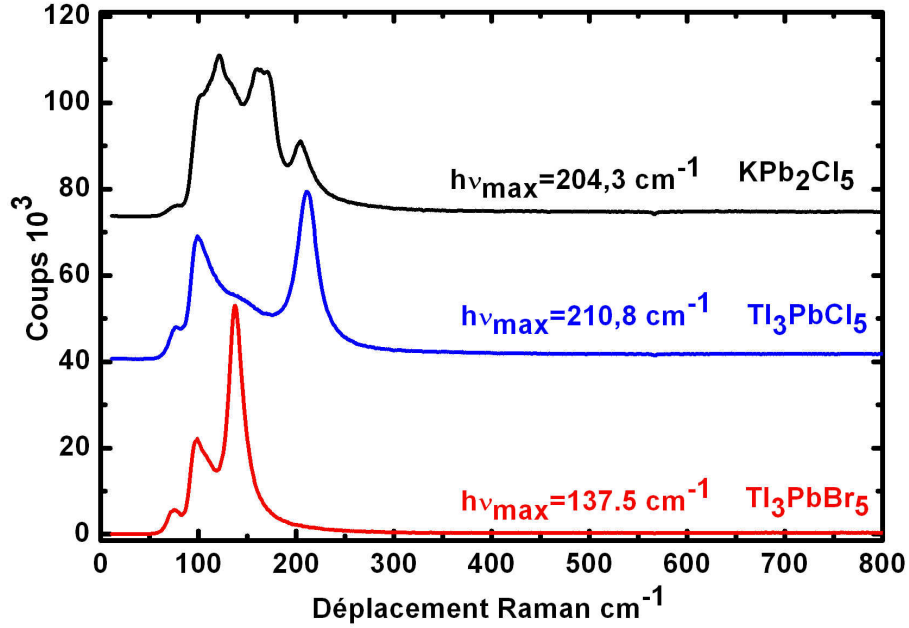


Figure II.4.4 – Comparaison des spectres Raman de KPb_2Cl_5 , Tl_3PbCl_5 et Tl_3PbBr_5 obtenus sur des cristaux non orientés.

4.3 Test de seconde harmonique sur poudres

Lorsque l'intensité des champs associés à une onde lumineuse est du même ordre de grandeur que l'intensité des champs internes de l'édifice atomique, la réponse du système devient non linéaire. Ces effets non linéaires entre une onde lumineuse et un matériau diélectrique font donc appel à des sources intenses, c'est pourquoi il a fallu attendre le développement des lasers en 1960 [44] pour observer le premier effets non linéaires l'année suivante par Franken et al. [45].

4.3.1 Généralités

Les matériaux diélectriques peuvent être considérés comme constitués de particules chargées, d'atomes et d'électrons, liés les uns aux autres. Lorsqu'elles sont soumises au champ électrique variable $E(t)$ d'une onde électromagnétique, les électrons de ces matériaux diélectriques oscillent autour de leur position d'équilibre. Ces couples de particules chargées oscillantes créent alors des moments dipolaires électriques qui sous certaines conditions, peuvent rayonner de manière cohérente. Une analyse spectrale de la polarisation induite montre que la composante principale oscille à la fréquence ω , mais qu'il existe aussi des fréquences harmoniques 2ω , 3ω ... : c'est le phénomène paramétrique.

L'application d'un champ électrique induit donc la création d'une polarisation dans le milieu. Si l'on introduit les termes non linéaires, cette polarisation \vec{P} peut

s'exprimer en effectuant le développement de Taylor (effet non linéaire modéré) suivant :

$$\vec{P}(\omega) = \vec{P}^{(1)}(\omega) + \vec{P}^{(2)}(\omega) + \vec{P}^{(3)}(\omega)$$

avec :

$$\vec{P}^{(1)}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \vec{E}(\omega)$$

$$\vec{P}^{(2)}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega = \omega_a \pm \omega_b) [\vec{E}(\pm\omega_a) \otimes \vec{E}(\pm\omega_b)]$$

$$\vec{P}^{(3)}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega = \omega_a \pm \omega_b \pm \omega_c) [\vec{E}(\pm\omega_a) \otimes \vec{E}(\pm\omega_b) \otimes \vec{E}(\pm\omega_c)]$$

Dans ces expressions ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, $\chi^{(1)}$ représente la susceptibilité linéaire tandis que $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 et d'ordre 3, respectivement. Les vecteurs $\vec{E}(\omega)$ représentent les champs électriques associés aux différentes pulsations ω des ondes en interaction et \otimes correspond au produit tensoriel.

Ces expressions indiquent que la polarisation induite à la pulsation ω résulte non seulement de l'interaction avec un champ exciteur de même pulsation (interaction linéaire) mais également de l'interaction avec des champs électriques dont la somme des pulsations est égale à ω (interactions non linéaires).

Pour plus de renseignements le lecteur est invité à consulter le cours très pédagogique de J.Y. Courtois disponible en ligne [46]. Enfin, il est important de noter que seule la mécanique quantique permet le calcul des susceptibilités non linéaires de manière rigoureuse [47].

Nous nous limiterons dans le reste de ce manuscrit aux interactions non linéaires quadratiques. Les trois interactions quadratiques sont la somme de la fréquence (fusion de photon), la fluorescence paramétrique (fission spontanée de photon) et la différence de fréquence (fission stimulée) respectivement. Ces interactions sont schématisées sur la figure II.4.5, en invoquant des niveaux virtuels symbolisés par des pointillés [48].

Le tenseur de susceptibilité quadratique $\chi^{(2)}$ est un tenseur polaire de rang 3 et son unité est le mètre par volt. Il est constitué de 27 éléments, notés $\chi_{ijk}^{(2)}$. En considérant que le milieu est transparent aux fréquences de travail, il est possible de projeter la relation constitutive sur les axes principaux du milieu (x,y,z), ce qui permet d'obtenir la relation suivante :

$$\vec{P}^{(2)}(w_i) = \epsilon_0 \sum_{i,j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(w_j) E_k(w_k)$$

Comme la permutation des axes j et k laisse invariant le système, il en découle que $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)}$, réduisant ainsi le nombre d'éléments indépendants à 18. Il est alors

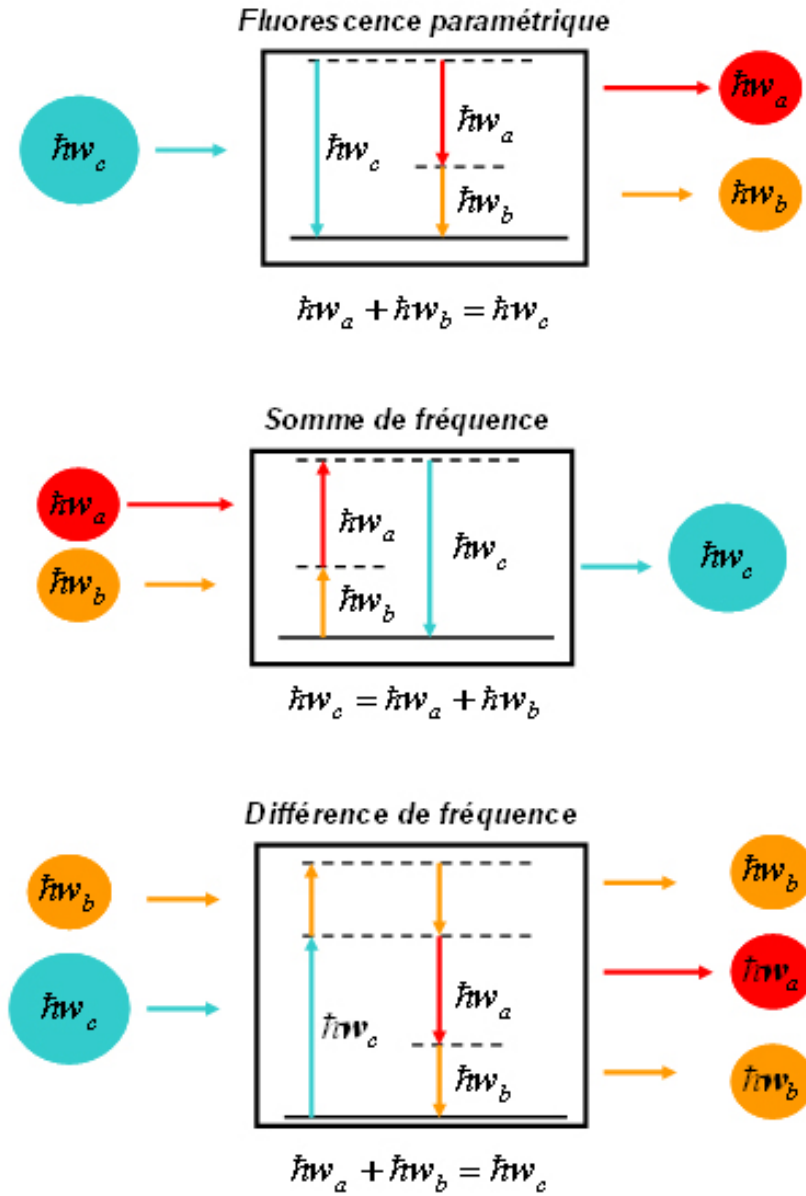


Figure II.4.5 – Représentation schématisée basée sur l'utilisation de niveaux d'énergie virtuels (pointillés) des différentes interactions non linéaires quadratiques.

jk	xx	yy	zz	yz, zy	xz, zx	xy, yx
1	1	2	3	4	5	6

Tableau II.4.12 – Notations contractés.

courant d'utiliser la notation contractée donnée dans le tableau II.4.12.

En pratique, ce nombre d'éléments de tenseur est diminué pour des raisons de symétrie puisque toutes les symétries spatiales du réseau cristallin se retrouvent dans

$\chi_{ijk}^{(2)}$. Il est ainsi possible de montrer que lorsque le milieu présente une symétrie d'inversion (cristal centrosymétrique), toutes les susceptibilités d'ordre pair sont nulles. Les effets non linéaires d'ordre 2 ne peuvent donc exister que dans les cristaux non centrosymétriques. Cette condition, nécessaire, n'est cependant pas suffisante. En effet, d'après D.A. Kleinman [49], lorsque les propriétés non linéaires sont d'origine électronique et que les fréquences optiques se situent en dehors de la plage d'absorption (système non dispersif), tous les coefficients issus d'un réarrangement des indices ijk sont égaux, c'est-à-dire que :

$$\chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)}$$

Ce qui aboutit, en notation contractée, à :

$$\begin{aligned} \chi_{21}^{(2)} &= \chi_{16}^{(2)}, & \chi_{24}^{(2)} &= \chi_{32}^{(2)}, & \chi_{31}^{(2)} &= \chi_{15}^{(2)}, \\ \chi_{13}^{(2)} &= \chi_{21}^{(2)}, & \chi_{12}^{(2)} &= \chi_{26}^{(2)}, & \chi_{34}^{(2)} &= \chi_{23}^{(2)}, \\ \chi_{14}^{(2)} &= \chi_{36}^{(2)} = \chi_{25}^{(2)} \end{aligned}$$

donc finalement à 10 éléments indépendants.

Ce nombre peut encore être réduit par les propriétés de symétries imposées par la classe cristalline, en vertu du principe de Neumann, qui peut s'énoncer ainsi [50] : *"Les éléments de symétrie de toute propriété physique d'un cristal doivent inclure les éléments de la classe de symétrie d'orientation du cristal"*.

4.3.2 Etude des composés Tl_3PbX_5

Introduction

Actuellement, les OPO² sont les systèmes les plus efficaces dans l'infrarouge moyen du point de vue du compromis à trouver entre domaines de longueurs d'onde accessibles et puissance crête. Ces deux caractéristiques ouvrent ainsi la voie à de nombreuses applications, qu'elles soient militaires (détection de gaz, contre mesure) ou civiles (détection atmosphère, spectroscopie de haute résolution, chirurgie). Une liste non exhaustive des performances d'OPO nanoseconde est donnée sur la figure II.4.6.

Les dispositifs les plus couramment utilisés aujourd'hui dans l'infrarouge moyen sont basés sur le cristal ZnGeP_2 . Ce cristal, aux propriétés physiques remarquables ($d_{33} \approx 75 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$, $\kappa \approx 35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), présente cependant une synthèse et une croissance délicate, ainsi qu'une absorption résiduelle importante ($< 0,05 \text{ cm}^{-1}$ pour $\lambda \leq 4 \text{ } \mu\text{m}$), nécessitant l'utilisation d'une source de pompage émettant au-delà de $2 \text{ } \mu\text{m}$ (OPO en cascade, YAG :Er³⁺). Ces deux limitations ont motivé un nombre important de recherches dans deux directions complémentaires. La première consiste à optimiser la croissance de ZnGeP_2 [51] afin de limiter au maximum la densité de défauts responsable de cette absorption résiduelle qui empêche l'utilisation du YAG :Nd³⁺.

²OPO : Oscillateur Paramétrique Optique.

La seconde, basée sur la recherche de nouveaux matériaux, semble être sur le point d'aboutir puisque les composés LiInS_2 , LiInSe_2 [52], HgGa_2S_4 [53] apparaissent désormais comme une bonne alternative au ZnGeP_2 .

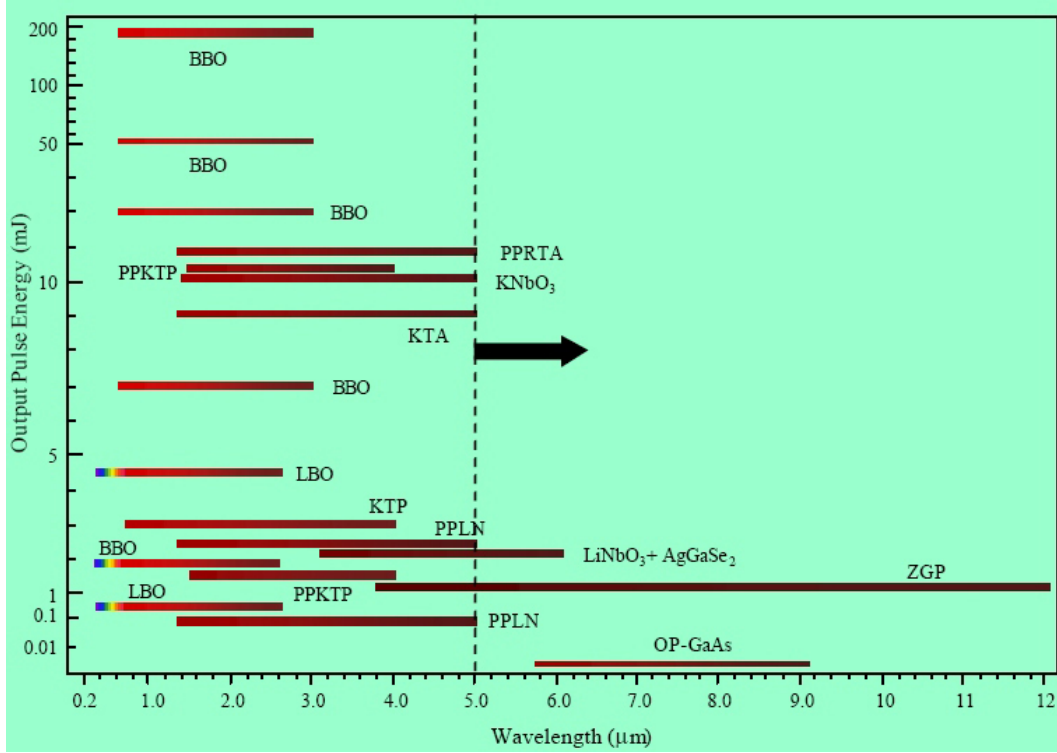


Figure II.4.6 – Comparaison des énergies obtenues avec plusieurs OPO "nanosecondes" en fonction de la longueur d'onde. BBO : $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$; RTA : RbTiOAsO_4 ; KTP : KTiOPO_4 ; KTA : KTiOAsO_4 ; LBO : LiB_3O_5 ; LN : LiNbO_3 ; ZGP : ZnGeP_2 .

Dans cet ensemble de cristaux non linéaires "actuellement disponibles" adaptés à l'infrarouge, il n'apparaît aucun cristal à base de chlorure ou bromure [54]. Ce constat est étonnant puisque ces cristaux en général, et TlBr en particulier, sont couramment utilisés dans cette gamme de longueur d'onde, notamment pour les optiques des satellites. Une étude bibliographique nous a permis d'identifier les cristaux Tl_3PbCl_5 et Tl_3PbBr_5 comme potentiellement intéressants [55]. En effet, ces deux cristaux non hygroscopiques cristallisent dans un groupe d'espace non centrosymétrique. Par ailleurs, une étude théorique [55] basée sur le "bond-charge model" [56] conclut qu'un cristal³ de Tl_3PbCl_5 doit présenter une susceptibilité non linéaire du même ordre de grandeur que celle de KH_2PO_4 (KDP) c'est-à-dire avoisinant le $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$. En réalité, le composé chlorure de cette famille cristallise dans le groupe d'espace P4_12_12 , pour lequel les conditions d'extinction de Kleinmann annulent tous les éléments du tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}$.

En revanche, Tl_3PbBr_5 cristallise dans le groupe d'espace $\text{P2}_12_12_1$ qui admet six éléments non nuls [15]. Nous avons donc entrepris la réalisation de tests de génération

³Les auteurs se sont basés pour leur calcul sur le groupe d'espace P4_1 .

de seconde harmonique sur poudres obtenues par broyage de monocristaux⁴.

Tests de doublage sur poudres

La caractérisation des coefficients de susceptibilité non linéaire n'est pas aisée. En effet, les méthodes de caractérisation nécessitent l'utilisation de prismes parfaitement orientés voire, lorsque cela est possible, d'une sphère [57]. Une méthode plus simple et largement utilisée repose sur une comparaison des intensités de seconde harmonique obtenues sur des poudres d'un ou plusieurs échantillons de référence avec les poudres du matériau étudié [58]. Cette caractérisation est très simple puisqu'elle repose sur l'utilisation d'une épaisseur contrôlée de poudre de granulométrie précise. L'intensité de seconde harmonique est ensuite collectée par une sphère intégrante sur un angle solide de 4π . Le signal de seconde harmonique résulte de la distribution statistique des orientations des cristallites. En effet, il existe une fraction x de grains orientés dans la direction d'accord de phase, ce qui permet l'obtention de ce signal de seconde harmonique.

Pour réaliser cette caractérisation, nous avons utilisé un OPO pompé par un YAG :Nd³⁺ triplé en fréquence émettant des impulsions de 6 ns à une fréquence de 10 Hz (figure II.4.7). Ce dispositif nous a ainsi permis de faire des tests de doublage pour différentes longueurs d'ondes excitatrices, comprises entre 1,2 et 1,6 μm . Le faisceau lumineux émis par l'OPO passe dans un premier temps au travers de filtres et d'un prisme afin d'éliminer tout rayonnement résiduel de la pompe ou du signal complémentaire. Le signal excitateur I^ω est ensuite focalisé sur les poudres de Tl_3PbX_5 ou de KH_2PO_4 en une tache focale de 2 mm de diamètre. Afin de limiter les erreurs (provoquées par les fluctuations du laser, de positionnement de l'échantillon, de dérive de la longueur d'onde, de variations de température...), les mesures ont été successivement réalisées sur trois échantillons différents de Tl_3PbX_5 ou de KH_2PO_4 . Le signal de seconde harmonique est ensuite sélectionné au moyen d'un filtre et d'un monochromateur et envoyé sur un photomultiplicateur de réponse spectrale étendu (400 - 1200 nm) relié à un oscilloscope. Enfin, il est important de noter que ce type de mesure ne permet d'obtenir qu'une estimation qualitative du coefficient non linéaire effectif d_{eff} .

Pour l'ensemble des longueurs d'ondes étudiées, nous avons obtenu des intensités de seconde harmonique similaires entre les poudres de Tl_3PbBr_5 et de KH_2PO_4 , indiquant que ces deux matériaux présentent un coefficient non linéaire effectif voisin, de l'ordre de $0,35 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ ($\chi^{(2)}$ à $1,06 \mu\text{m}$ de KPD). Par ailleurs, il s'est avéré impossible de générer un signal de seconde harmonique pour des longueurs d'onde d'excitation inférieures à $1,2 \mu\text{m}$ en raison de l'absorption résiduelle de la matrice autour de 600 nm.

⁴Les différents cristaux ont été broyés dans des conditions identiques (même mortier, même pylon, même durée de broyage). L'épaisseur de poudre a aussi été contrôlée en introduisant la poudre entre deux lames de verre espacées de la même distance.

Par contre, les poudres de Tl_3PbCl_5 n'ont jamais généré de signal de seconde harmonique détectable. Ce résultat est cohérent avec le groupe d'espace de ce cristal non centrosymétrique, puisque tous les éléments du tenseur $\chi^{(2)}$ sont attendus nuls pour des raisons de symétrie.

Ce travail préliminaire nécessite encore plusieurs caractérisations, notamment de la biréfringence, afin de déterminer plus finement le potentiel de ce cristal pour des applications en optique non linéaire. Le tableau II.4.13 tente de situer les avantages et les inconvénients de ce cristal dans la perspective plus générale de le comparer à d'autres matériaux de référence en optique non linéaire.

- Avantages :
 - Croissance de monocristaux de grandes dimensions ;
 - Stabilité chimique ;
 - Large fenêtre de transparence jusqu'à plus de $25\ \mu\text{m}$;
 - Possibilité de solution solide entre le cristal chlorure et le cristal bromure qui pourrait permettre d'ajuster la condition d'accord de phase.
- Inconvénients :
 - Faible d_{eff} ;
 - Conductivité thermique vraisemblablement faible ;
 - Seuil de dommage vraisemblablement bas.

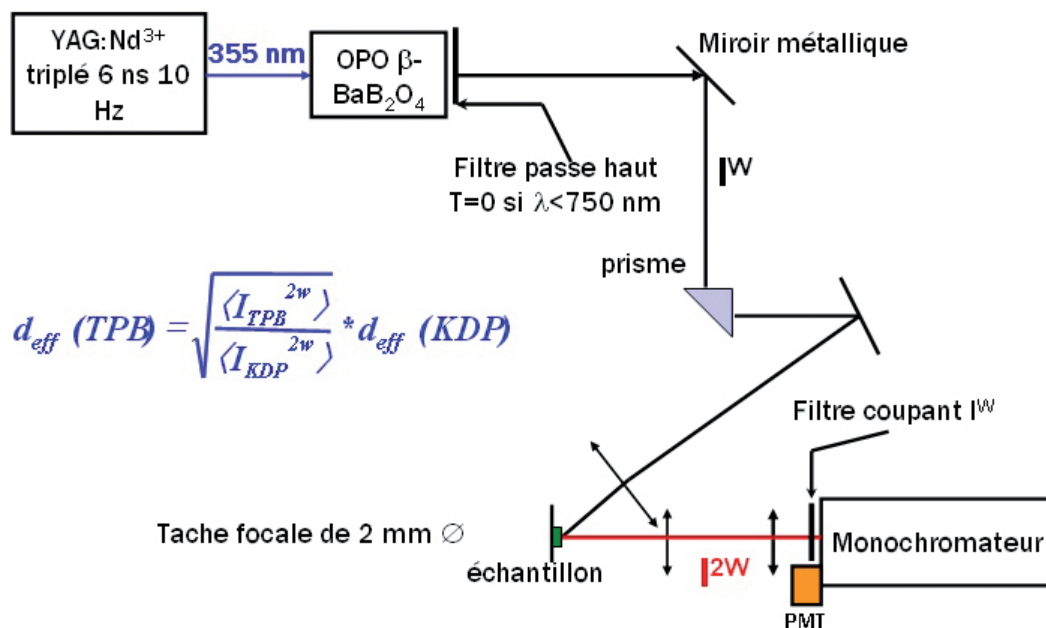


Figure II.4.7 – Schéma descriptif du montage utilisé pour la réalisation de tests de doublage sur poudres.

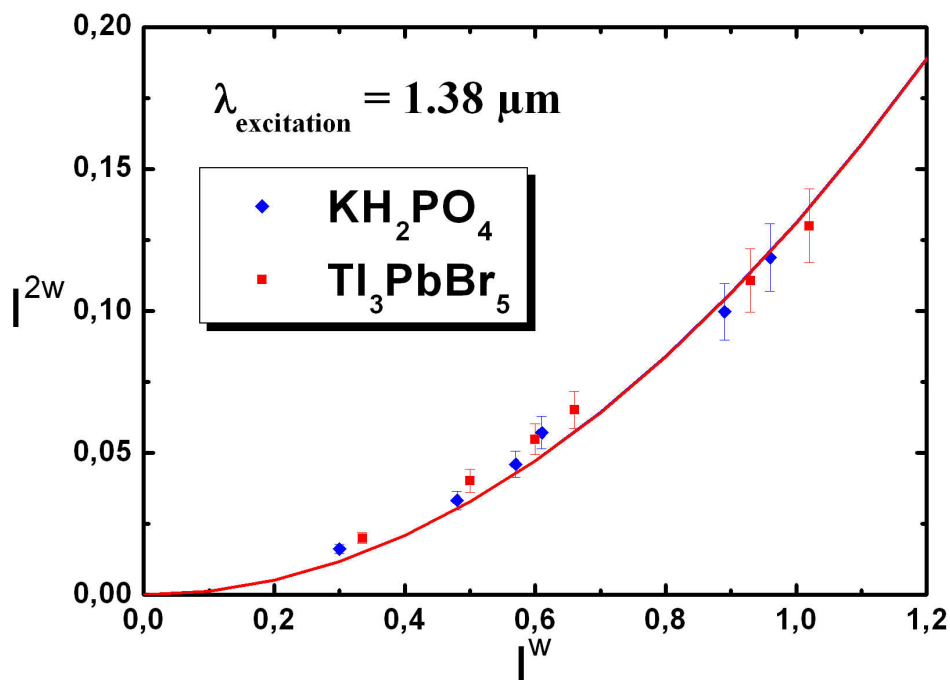


Figure II.4.8 – Comparaison de l'intensité du signal de seconde harmonique généré par des poudres de Tl₃PbBr₅ et de KH₂PO₄ en fonction de l'intensité d'excitation à 1,38 μm.

	Tl ₃ PbBr ₅	KH ₂ PO ₄	β -BaB ₂ O ₄	KTiOPO ₄	LiNbO ₃	AgGaS ₂	ZnGeP ₂	LiInS ₂	LiInSe ₂	HgGa ₂ S ₄
	TPB	KDP	BBO	KTP	LNB	AGS	ZGP	LIS	LISe	
Classe de Laïe	222	-42m	3m	mm2	3m	-42m	-42m	mm2	mm2	
Fenêtre de transparence μm	0,4 - 25	0,174 - 157	0,189 - 3,5	0,35 - 4,5	0,5 - 5,5	0,47 - 13	0,74 - 12	0,34 - 13,2	0,42 - 14	0,55 - 9
d_{eff} $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$	0,36 mesure sur poudre (1,38 - 0,69 μm)	0,39 (1,064 - 0,532 μm)	1,9 (1,064 - 0,532 μm)	2,4 (1,064 - 0,532 μm)	4,1 QAP 17,6 (1,064 - 0,532 μm)	$d_{36}=11,1\pm 1,7$ 10,6 μm	70 (4- 2 μm)	$d_{33}=15,8$ $d_{31}=8,3571$ $d_{32}=8,3071$	$d_{32}=10,6$	$d_{oe}=25$ $d_{oe}=37$
κ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 300 K		1,21//c 1,34⊥c	1,6//c 1,2⊥c	2//a 3//b 3,3//c	4,6	1,4//c 1,5⊥c	36	6,270//a 6,0570//b 7,760//c	4,747//a 4,68//b 5,467//c	2,36//c 2,85⊥c
dn/dT 10^{-6} K^{-1}		-32,7 dn_0/dT -28,8 dn_e/dT (0,44 μm)	-16,6 dn_0/dT -9,3 dn_e/dT (0,4-1 μm)	16,5 dn_x/dT 25 dn_y/dT 34 dn_z/dT (1,064 μm)	20 dn_0/dT 76 dn_e/dT (0,45-70 μm)	15,31 5,31 16,07	162,7 dn_0/dT 171,1 dn_e/dT (2 μm)	3,18 3,96 3,69 (3,39 μm)	4,48 7,68 5,68 (3 μm)	5,85 dn_0/dT 5,77 dn_e/dT (1,06 μm)
Seuil de dommage $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$		0,3 (20 ns à 1,064 μm)	5 (10 ns à 1,064 μm)	> 0,3 (25 ns à 1,064 μm)	0,18 (25 ns à 1,064 μm)	0,01 (20 ns à 1,064 μm)	30 (0,15 ns à 2,79 μm)	0,120		0,180
Durété Mohs	2	2,5	4	5	5-5,5	3-3,35	5,5			
Δn		0,03494 (1,01 μm)	0,113 (1,1 μm)	0,0904 (1,06 μm)	0,0899 (1,06 μm)	0,0532 (1,1 μm)	0,0456 (1,1 μm)	0,044 (2 μm)	0,053 (2 μm)	
Référence	[70]	[54]	[54]	[54]	[54]	[54]	[54]	[54] [52]	[54] [52]	[53]

Tableau II.4.13 – Comparaison des quelques propriétés physiques de Tl₃PbBr₅ et des différents cristaux à propriétés optiques non linéaires utilisés pour la réalisation d'OPO dans l'infrarouge moyen.

4.4 Mesure de dureté

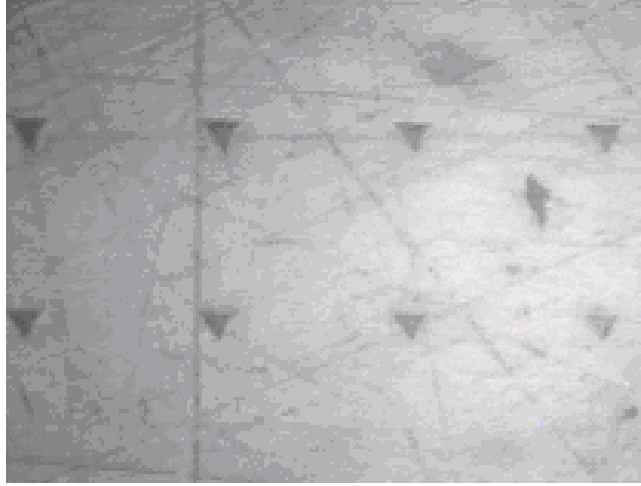


Figure II.4.9 – Photographie de la surface d'un cristal de Tl_3PbBr_5 ayant subi les tests de nano-indentation. On distingue sur la surface les 8 empreintes triangulaires laissées par l'indenteur.

La dureté d'un matériau mesure la résistance mécanique qu'il oppose à la pénétration ou à la rayure provoquée par un indenteur plus dur. Au cours de la mesure, l'indenteur de forme appropriée (dans notre cas une pointe Berkovich) est appliqué progressivement et maintenu pendant une durée précise, sous l'action d'une force F , sur la surface du matériau. Si le matériau est plastiquement déformable, une empreinte est obtenue (figure II.4.9).

Des mesures de nano-dureté ont été réalisées sur deux échantillons polis et non orientés de Tl_3PbBr_5 . Afin d'estimer l'erreur statistique de nos mesures, huit tests ont été réalisés sur chaque échantillon. Il a alors été possible d'estimer la dureté de notre matériau à environ $0,5025 \pm 0,0021$ GPa, ce qui correspond dans l'échelle empirique de Knoop à ≈ 2 Mohs. Ce matériau est donc mou et nécessite d'être manipulé avec précaution, surtout pendant les étapes d'usinage.

5 Microstructures

5.1 Généralités

Les cristaux subissent souvent des modifications structurales lorsque la température ou la pression varie. Il s'agit de transitions de phases structurales, se traduisant par la formation de microstructures qui permettent au système d'abaisser son énergie libre.

Aizu, en 1970, mit en évidence la similitude entre ferroélectricité, ferromagnétisme et ferroélasticité (au moins deux états d'orientation de même énergie pouvant être adoptés par le système) qu'il regroupa sous le terme général de ferroïque. Une phase ferroïque résulte de la transformation d'une phase dite "prototype" de haute symétrie, en une phase dite "ferroïque" de symétrie plus basse, en l'absence de contraintes extérieures. Aizu répertoria alors 773 cas différents d'espèces ferroïques, dont 94 sont des espèces exclusivement ferroélastiques ("full ferroelastic").

Voici un résumé des propriétés importantes des cristaux ferroélastiques tirées des articles de Aizu [60] et Sapriel [61] :

- Un cristal ferroélastique résulte d'une transition de phase entre une phase de haute symétrie appelée phase prototype ("prototypic") et une phase ferroïque de basse symétrie. Cette transition introduit la formation d'états d'orientation appelés domaines.
- Ces différents domaines sont énantiomorphes par leur structure, et énergétiquement équivalents. Ils ne diffèrent donc que par leurs orientations.
- La transformation de phase est obligatoirement une transition displacive, ordre-désordre ou/et martensitique.
- Il existe des relations de symétrie entre la phase prototype et la phase ferroïque permettant la détermination du nombre d'états d'orientation attendus. En effet, si la phase prototype appartient à un groupe ponctuel L_p , et la phase ferroïque appartient au groupe ponctuel L_f , alors le nombre de domaines d'orientations différents possibles est déterminé par le rapport des ordres de ces deux groupes.
- Par ailleurs, il est possible de montrer que les éléments de symétrie contenus dans L_p mais pas dans L_f sont des éléments de symétrie qui permettent le passage d'un état d'orientation (domaine) à un autre. La structure cristallographique de la phase basse température de plus basse symétrie garde donc

macroscopiquement "en mémoire" certains éléments de symétrie de la phase haute température.

- Les parois qui séparent les domaines sont mobiles et peuvent se déplacer facilement sous l'effet de contraintes externes temporaires.
- La paroi qui sépare deux domaines est orientée de manière à permettre une continuité entre les deux domaines. Plus précisément, les directions de ces parois sont celles qui correspondent à une déformation égale des deux domaines qu'elle sépare. Sapriel [61] exprima cette propriété de continuité comme suit :

$$\sum_{i,j} (e_{ij} - e'_{ij}) x_i x_j = 0$$

Dans cette expression e_{ij} et e'_{ij} représentent les composantes des tenseurs de déformations spontanées pour les deux domaines d'orientation différents, et qui plus est voisins, tandis que x_i, x_j représentent les coordonnées d'un point situé sur la paroi. Sapriel détermina à partir de ce critère les états d'orientation possibles des parois pour les 94 cas de transformations ferroélastiques.

Enfin, notons que M. Guymont développa une théorie permettant la détermination du nombre d'états d'orientation et de leurs parois de domaines, en raisonnant sur les groupes d'espaces, c'est-à-dire en prenant en compte les propriétés de translation du réseau [62], [63].

Pour plus d'informations, le lecteur est encouragé à consulter les ouvrages de Salje [64] et de Wadhawam [65].

5.2 KPb_2Cl_5

Au cours de la transition de phase, la structure de KPb_2Cl_5 passe d'une structure orthorhombique (Pmcn) à une structure monoclinique $\text{P2}_1/\text{c}$ à basse température ($T_t \approx 225^\circ\text{C}$). Il s'agit donc d'une transformation groupe - sous groupe. Dans sa forme haute température, le cristal est paraélastique et appartient à la classe Laue mmm tandis que dans sa forme basse température, il est ferroélastique et appartient à la classe Laue 2/m. A partir de cette information, il est possible dans notre cas de déterminer le nombre de domaines et la nature de la paroi séparant ces domaines. Pour cela, il convient dans un premier temps de déterminer les éléments de symétrie de ces deux groupes : mmm = E, $\text{C}_2(\text{x})$, $\text{C}_2(\text{y})$, $\text{C}_2(\text{z})$, i, $\sigma(\text{xy})$, $\sigma(\text{yz})$, $\sigma(\text{xz})$ et 2/m = E, $\text{C}_2(\text{y})$, i, $\sigma(\text{xz})$

Le rapport de l'ordre des deux groupes, $8/4 = 2$, nous indique par conséquent que deux états d'orientation différents sont possibles. En ne prenant en compte que des arguments de symétrie, il est possible de déterminer l'un des coensemble gauche (il existe plusieurs jeux de coensembles) permettant de retrouver l'ensemble des éléments

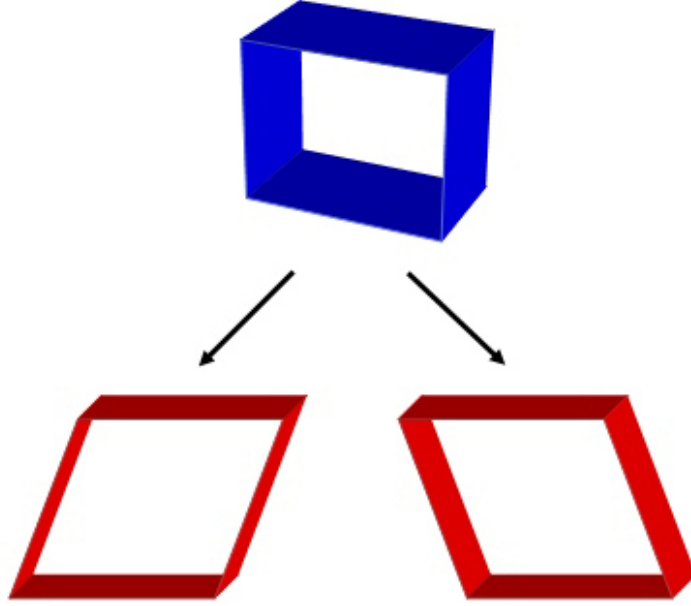


Figure II.5.1 – Schéma illustrant la déformation dans KPb_2Cl_5 ($\text{mm} \rightarrow 2/\text{m}$). Deux types de domaines présentant la même énergie libre peuvent être créés à la transition.

de symétrie de mmm à partir de $2/\text{m}$:

$$\text{mmm} = 2/\text{m} + \sigma(xy) \cdot 2/\text{m}$$

Nous allons à présent reprendre le critère de continuité de la déformation développé initialement par Fousek [66] puis appliqué aux matériaux ferroélastiques par Sapriel [61]. Ce critère stipule que la paroi entre deux domaines adjacents est défini par un plan résultant de déformations identiques dans les deux domaines qu'elle sépare. Shlenker et al. [67] ont proposé une méthode basée sur les structures des phases haute et basse température permettant de déterminer les éléments du tenseur de déformation spontanée (tenseur de rang 2 symétrique). Voici ces expressions dans leur forme la plus générale (pour une structure triclinique) :

$$\begin{aligned} e_{11} &= \frac{a \sin(\gamma)}{a_0 \sin(\gamma_0)} - 1, \quad e_{22} = \frac{b}{b_0} - 1, \quad e_{33} = \frac{c \sin(\alpha) \sin(\beta^*)}{c_0 \sin(\alpha_0) \sin(\beta_0^*)} - 1; \\ e_{23} &= \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{c \sin(\alpha)}{c_0 \sin(\alpha_0) \sin(\beta_0^*)} + \frac{\cos(\beta_0^*)}{\sin(\beta_0^*) \sin(\gamma_0)} \left(\frac{a \cos(\gamma)}{a_0} - \frac{b \cos(\gamma_0)}{b_0} \right) \right] - \frac{b \cos(\alpha_0)}{b_0 \sin(\alpha_0) \sin(\beta_0^*)}; \\ e_{13} &= \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{a \sin(\gamma) \cos(\beta_0^*)}{a_0 \sin(\gamma_0) \sin(\beta_0^*)} - \frac{c \sin(\alpha) \cos(\beta^*)}{c_0 \sin(\alpha_0) \cos(\beta_0^*)} \right]; \\ e_{12} &= \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{a \cos(\gamma)}{a_0 \cos(\gamma_0)} - \frac{b \cos(\gamma)}{b_0 \cos(\gamma_0)} \right] \end{aligned}$$

Dans ces expressions, $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ représentent les paramètres de maille et les angles de phase basse température, alors que $a_0, b_0, c_0, \alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ sont les paramètres de la phase haute température, l'étoile faisant référence au réseau réciproque¹. Par ailleurs, il est important de noter que ces expressions ne sont valables que pour un choix d'axes particulier. Dans notre cas, l'axe b est l'axe commun des deux phases et la direction z dans le système de coordonnées cartésiennes du tenseur de déformation est parallèle à la direction c^* .

Les éléments du tenseur se réduisent à :

$$e_{11} = \frac{a}{a_0} - 1, \quad e_{22} = \frac{b}{b_0} - 1, \quad e_{33} = \frac{c}{c_0} - 1;$$

$$e_{23} = 0, \quad e_{13} = \frac{1}{2} \cdot \left[-\frac{c \cdot \cos(\beta)}{c_0} \right], \quad e_{12} = 0$$

aboutissant au tenseur de déformations spontanées pour le domaine S_1 suivant :

$$e_{ij}(S_1) = \begin{pmatrix} e_{11} & 0 & e_{13} \\ 0 & e_{22} & 0 \\ e_{31} & 0 & e_{33} \end{pmatrix}$$

En appliquant, la loi de transformation de repère entre tenseur d'ordre deux [50], il est possible de déterminer l'expression du tenseur du domaine adjacent :

$$T'_{ij} = \alpha_{ik} \cdot \alpha_{jl} \cdot T_{kl}$$

On obtient alors :

$$e_{ij}(S_1) = \begin{pmatrix} e_{11} & 0 & -e_{13} \\ 0 & e_{22} & 0 \\ -e_{31} & 0 & e_{33} \end{pmatrix}$$

Or, d'après le critère de continuité il est nécessaire que les interfaces remplissent les conditions :

$$\sum_{ij} = (e_{ij}(S_1) - e_{ij}(S_2))x_i x_j = 0$$

qui admettent les deux solutions suivantes :

$$x = 0 \text{ et } z = 0$$

indiquant ainsi que les parois de mâcles correspondent à des plans (100) et (001). Dans la classification de Sapriel ces mâcles sont appelées W car elles correspondent à un plan cristallographique. La figure II.5.2 illustre ces deux types de macles attendues.

¹On rappelle que dans tous les systèmes, à l'exception du triclinique, cette relation peut se simplifier. Ainsi, dans le système monoclinique : $a^* = 1/a \sin(\beta)$, $c^* = 1/c \sin(\beta)$, $b^* = 1/b \sin(\beta) = \pi - \beta$ d'où $\cos(\beta^*) = -\cos(\beta)$, $\alpha^* = \gamma^* = \pi/2$.

Expérimentalement, il a été possible d’observer ces deux types de mâcles par microscopie optique en lumière polarisée sur des échantillons orientés. Les orientations de ces mâcles sont en parfait accord avec la théorie de Sapriel puisque nous avons retrouvé les deux orientations [100] et [001].

Cependant, ce type de microstructure n’apparaît pas systématiquement et nous avons pu observer de larges domaines dépourvus de mâcles, suggérant qu’il existe un seuil de contrainte au-delà duquel ces mâcles apparaissent. En effet :

- Nous n’avons pas observé de mûclage sur les petits cristaux étudiés par Diffraction des rayons X. Pour notre étude en température, nous avons chauffé plusieurs de ces petits cristaux avec un flux de gaz. Dans certain cas (mais pas systématiquement), nous avons observé qu’un tel chauffage (assez brutal) pouvait entraîner l’apparition de macles sur des cristaux qui initialement en étaient dépourvus.
- La même observation fut réalisée sur un cristal de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ de 1mm^3 ayant été étudié en RPE. Ce cristal, initialement dépourvu de mûcle, a été soumis à plusieurs chocs thermiques (passage de 10 K à 300 K) au cours de ces expériences. L’observation en microscopie optique en lumière polarisée a alors révélé l’apparition de microstructure (Figure II.5.2).

En conclusion, ces résultats montrent que de grandes précautions doivent être prises lors de la mise en forme et du collage sur des supports des monocristaux. En effet, ce type de microstructure peut entraîner des pertes passives dans la cavité laser, principalement par double réfraction et par modification de la polarisation.

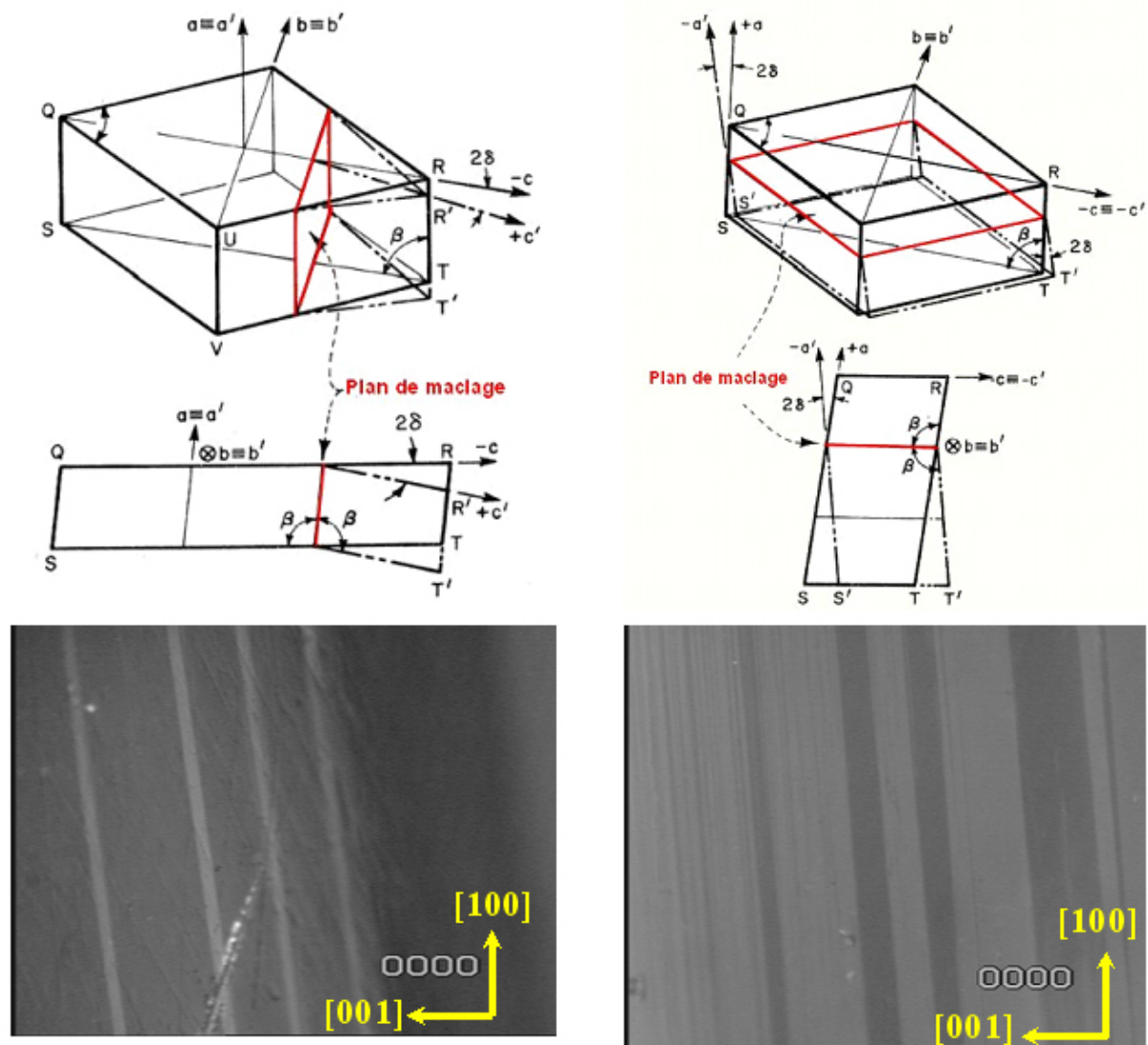


Figure II.5.2 – En haut, schéma représentant les deux types de mâcles attendues pour une transition $mmm \rightarrow 2/m$ et observées KPb_2Cl_5 . Sur cette figure les paramètres a , b , c , α , β et γ correspondent aux paramètres de maille et aux angles de la structure monoclinique basse température ², respectivement. Le paramètre δ , $\delta = \beta - 90$, correspond à l'angle de distortion monoclinique (angle entre le vecteur \vec{b} de la structure orthorhombique (phase haute température) et le vecteur \vec{b} de la structure monoclinique). En bas, photographie de microscopie obtenue entre polariseurs croisés sur deux monocristaux différents orientés par la méthode de Laue par Mme. Jacquet à Boucicaud.

5.3 Tl_3PbBr_5

Le cas de Tl_3PbBr_5 apparaît plus subtil, car il ne s'agit pas d'une transition groupe - sous groupe. D'après la théorie de M. Guymont, des microstructures sont néanmoins attendues, mais celles-ci n'ont cependant pas pu être observées, ni en microscopie optique en lumière polarisée, ni en microscopie électronique à transmission. Nous ne sommes donc pas actuellement en mesure de trancher sur l'existence de telles microstructures. Notons toutefois que des microstructures (figure II.5.3) semblent avoir déjà été observées pour ce composé dans la littérature [36]. Cependant, aucune information n'est disponible sur la technique expérimentale utilisée pour l'observation, sur l'orientation de ces microstructures, et sur leur origine. Si de telles microstructures existent réellement, elles pourraient être mises à profit pour élaborer des matériaux périodiquement orientés.

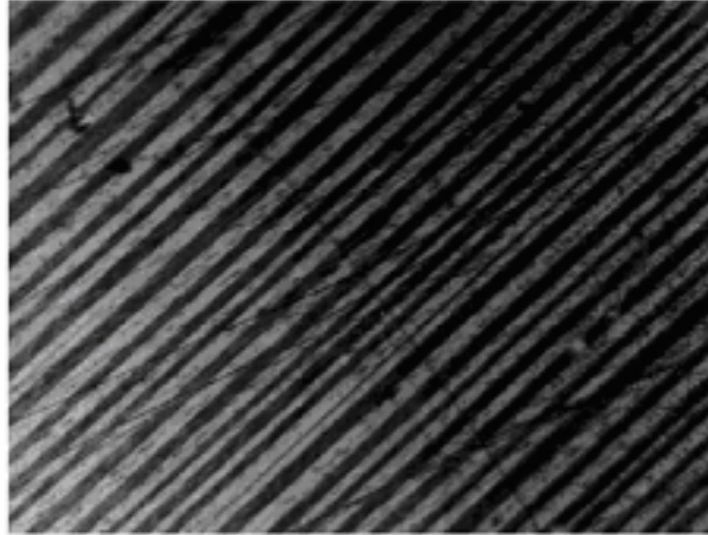


Figure II.5.3 – Microstructure d'un cristal de Tl_3PbBr_5 d'après [36]. Notons que la technique expérimentale ainsi que l'orientation du cristal sont inconnues.

6 Bilan des propriétés des matériaux étudiés

Les principales propriétés des différents cristaux étudiés sont résumées dans les tableaux II.6.14 et II.6.15 où elles peuvent être comparées à celles d'autres cristaux chlorures et bromures.

Composé	KPb ₂ Cl ₅ [2],[41]	RbPb ₂ Cl ₅ [42]	PbCl ₂ [68]	Ba ₂ YCl ₇ [69]	Tl ₃ PbCl ₅ [70]	AgCl [71]	LaCl ₃
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Orthorhombique	Monoclinique	Quadratique	Cubique	Hexagonal
Groupe d'espace	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	Pnam	P2 ₁ /c	P4 ₁ 2 ₁ 2	Fm-3m	P6 ₃ /m
Symétrie ponctuelle	Site Pb ³⁺ : C ₁	Site Pb ²⁺ : C ₁	Site Pb ²⁺		C ₁		C _{3h}
Paramètre (Å) et angles de maille (°)	a = 7,919 b = 8,851 c = 12,474 $\beta = 90,13$	a = 7,95 b = 8,915 c = 12,445 $\beta = 90,14$	a = 7,623 b = 9,048 c = 4,535	a = 6,794 b = 15,528 c = 10,5 $\beta = 90,49$	a = 8,452 b = 8,452 c = 14,923	a = 5,55	a = 7,478 c = 4,374
Volume de maille (Å ³)	873,3	882	312,8	1107,68	1063,6	170,9	211,85
Unité formulaire	Z = 4	Z = 4	Z = 4		Z = 4	Z = 4	
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	630,743	677,113	278,105	630,743	997,613	143,34	
ρ (g·cm ⁻³)	4,79	5,09	5,85		6,24	5,59	3,84
Indice de réfraction	Biaxe [16] $\lambda = 1 \mu\text{m}$ $n_a = n_b = 1,95$ $n_c = 1,98$	Biaxe	2,2	Biaxe		$\lambda = 10 \mu\text{m}$ $n = 1,98$	1,8
Fenêtre de transparence (μm)	0,3 - 20		0,3 - 20			0,4 - 25	
Conductivité thermique (W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹)	4			4		1,15	
Dureté (Mohs)	2,5		2,5	2,5		9,5	
Type de fusion T _f (°C)	Congruent 432	Congruent 423	Congruent 501	Congruent	Congruent	Congruent 457	Congruent 872
Énergie maximale de phonon (cm ⁻¹)	204	203	186	268	210,8	103	
Hygroscopicité	Non	Non	Non	Oui	Non	Non	Oui

Tableau II.6.14 – Bilan des propriétés structurales et physiques de quelques chlorures.

Composé	PbBr ₂ [68]	KPb ₂ Br ₅ [73]	RbPb ₂ Br ₅ [73]	CsCdBr ₃ [74]	Tl ₃ PbBr ₅ [70]	AgBr [71]	CaF ₂	YAG
Système cristallin	Orthorhombique	Monoclinique	Quadratique	Hexagonal	Orthorhombique	Cubique	Cubique	Cubique
Groupe d'espace	Pnam	P2 ₁ /c	14/mcm	P6 ₃ /mmc	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Fm-3m	Fm-3m	Ia-3d
Symétrie ponctuelle		Site Pb ²⁺ : C ₁	Site Pb ²⁺ : C ₁	C _{3v}	C ₁			D ₂
Paramètre (Å) et angles de maille (°)	a = 8,216 b = 9,504 c = 4,724	a = 9,256 b = 8,365 c = 13,025 $\beta = 90,00(3)$ mâclé	a = 8,41 c = 14,5	a = 7,675 c = 6,722	a = 15,395 b = 9,055 c = 8,544	a = 5,77	a = 5,46	a = 12,01
Volume de maille (Å ³)		1008,48	1025,56	342,91	1191,05	192	162,9	1729
Unité formulaire		Z = 4	Z = 4	Z = 2	Z = 4	Z = 4		
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	367	853,02	899,39	485,03	1219,86	187,78		593,6
ρ (g·cm ⁻³)	6,62	5,62	5,82	4,77	6,8	6,44	3,2	4,6
Indice de réfraction	Biaxe $\lambda = 612 \mu\text{m}$ $n_a = 2,52$ $n_b = 2,47$ $n_c = 2,55$	Biaxe $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$ $n_a = 2,104$ $n_b = 2,189$ $n_c = 2,148$	Uniaxe $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$ $n_o = 2,17$ $n_e = 1,93$	Uniaxe $n = 1,4$ $n_e - n_o = 0,03$	Biaxe $\lambda = 650 \text{ nm}$ $n \approx 2,3$	$\lambda = 10 \mu\text{m}$ $n = 2,17$	1,42	1,82
Fenêtre de transparence (μm)	0,38 - 25	0,3 - 30	0,3 - 30	0,3 - 35	0,2 - 25	0,45 - 35	0,15 - 9	0,2 - 6
Conductivité thermique (W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹)				0,002		1,21	9,7	10,7
Dureté (Mohs)				294 MPa*	2	7	4	8,5
Type de fusion T _f (°C)	Congruent 370	Congruent 382	Congruent 382	Congruent 430	Congruent 392	Congruent 432	Congruent 1400	Congruent 1850
Énergie maximale de phonon (cm ⁻¹)	120	138	141	162	137,5	80	495	850
Hygroscopicité	Non	Non	Non	Non si le cristal est pur. Les cristaux dopés s'opacifient.	Non	Non	Non	Non

Tableau II.6.15 – Bilan des propriétés structurales et physiques de quelques bromures, ainsi que de CaF₂ et du YAG, matériaux de référence.

Dans ces deux tableaux, nous avons ajouté à titre de comparaisons les caractéristiques du grenat d'Aluminium ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG) et de la fluorine (CaF_2). Il est alors possible de déterminer les avantages et les inconvénients des matrices chloures et bromures par rapports à ces deux cristaux de référence :

- avantages :
 - larges domaines de transparences ;
 - faible énergie de vibration maximale du réseau ;
 - bas point de fusion.
- inconvénients :
 - conductivité thermique modéré ;
 - faible dureté.

La principale limitation de ces cristaux semblent donc être la gestion des effets thermiques. En effet, les conductivités thermiques de ces cristaux chlorures et bromures pur sont faibles, tandis que celles des matériaux dopés sont inconnues. Il est connu que les cristaux de structures complexes, contenant un grand nombre d'atomes différents par mailles présentent des conductivités thermiques inférieurs au composés binaires dont il est issu ¹ [75]. Les composés binaires semblent donc à première vu plus favorables. Cependant les données de la littératures indique que les taux de dopages acceptée par les composé binaires de chlorures ou de bromures sont faibles.

Parmi les composé ternaires , les deux cristaux monocliniques de KPb_2Cl_5 et de Ba_2YCl_7 apparaissent particulièrement intéressant puisqu'ils présentent tout deux une conductivité thermique de l'ordre de $4 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Notons cependant, que le dernier matériau est fortement hygroscopique, ce qui nous a conduit à l'écarter de cette étude.

¹Cette baisse de la conductivité thermique provient de l'augmentation des effets anharmoniques (favorisées par la présence d'atomes de masse différentes) qui réduisent le libre parcours moyen des phonons.

7 Conclusion

Ce chapitre a permis la présentation des propriétés structurales, thermodynamiques et physicochimiques de deux matrices chlorures et une matrice bromure.

Dans un premier temps, nous avons pu voir que les structures de ces trois composés sont denses et présentent un caractère tridimensionnel marqué. Ce dernier point a d'ailleurs été mis en évidence sur la matrice KPb_2Cl_5 lors de la mesure des coefficients d'expansions thermiques. En outre, des mesures de figures de pôles réalisées sur le cristal Tl_3PbCl_5 ont indiqué que la direction de croissance ou l'orientation des facettes de ces monocristaux se réalise selon des orientations aléatoires ne présentant pas de relation triviale entre elles.

Nous avons ensuite étudié les transitions de phases de nos trois matrices. Cette étude réalisée par analyse enthalpique différentielle indique clairement que ces transitions s'avèrent en réalité, bénignes pour la croissance cristalline. En effet, les transitions des composés KPb_2Cl_5 et Tl_3PbBr_5 présentent un caractère premier ordre assez faibles et des productions d'entropie associées à des cycles en température autour de la température de transition bien inférieure à l'entropie de fusion. Il semble donc que ces transitions ne peuvent pas expliquer à elles seules les résultats de cristallisation souvent décevants. L'origine de ces difficultés de croissance semble provenir des valeurs importantes des coefficients d'expansion thermique. Ainsi, dans le cas de la matrice KPb_2Cl_5 l'expansion thermique des paramètres de mailles reste isotrope, de la température ambiante à 473 K, et présente une valeur d'environ $40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. À la température de transition cette isotropie disparaît puisqu'on observe que le coefficient d'expansion thermique de la direction [001] est multiplié par environ 2,5.

Par ailleurs, la comparaison entre données cristallographiques et calorimétriques a confirmé pour le cas de KPb_2Cl_5 que la transition de phase peut être attribuée à une mise en ordre cationique entre les cations K^+ et Pb^{2+} (2). L'origine des transitions de phase des deux autres cristaux semblent aussi être due à une mise en ordre cationique. Cependant, ce mécanisme ne permet pas d'expliquer à lui seul les variations d'entropie observées.

L'analyse des propriétés optiques de ces matériaux a révélé qu'ils présentent une transparence étendue (supérieure à 20μ) et des fréquences de phonons faibles inférieures à 200 cm^{-1} . En outre, ces mesures ont été mises à profit d'une part, pour estimer la concentration impureté de nos matériaux, et d'autre part, pour la détermination d'un protocole de mise en forme bien adapté à la grande spécificité de ces matériaux.

En outre, des tests de doublages en fréquence sur poudre de Tl_3PbX_5 ont été réalisés. Ces tests indiquent que le d_{eff} de Tl_3PbBr_5 présente le même ordre de grandeur

que le d_{eff} de KDP. En revanche, aucun signal de second harmonique ne put être détecté sur les poudres de Tl_3PbCl_5 (extinction de Kleinman).

Enfin, nous avons pu mettre en évidence dans le cas de la matrice KPb_2Cl_5 , la présence des microstructures prévues par les théories de la ferroélasticité. Il est important de noter que ces microstructures ne sont pas systématiques, puisque plusieurs échantillons observés par différentes techniques expérimentales, en sont totalement dépourvus. En revanche, ce type de microstructure n'a pas pu être identifié dans la matrice Tl_3PbBr_5 ni par mesure optique ni par microscopie électronique à transmission.

Bibliographie

- [1] A.A. Merkulov, L.I. Isaenko, V.M. Pashkov, V.G. Mazur, A.V. Virovets and D.Ju. Naumov, J. Strukt. Chim. (Russ.) 46 (2005) p 106 (article en russe)
- [2] M. Velázquez, A. Ferrier, O. Pérez, S. Péchev, P. Gravereau, J.P. Chaminade, R. Moncorgé " A cationic Order-Disorder Phase transition in KPb_2Cl_5 ", Eur. J. of Inorg. Chem. (Eurjic) 20 (2006) p 4168
- [3] H.M. Powell, H.M. Tasker, J. Chem. Soc. (1937) p 119
- [4] P.W.J. Jansen " The unit cell dimensions of some alkali lead and alkali strontium halides" Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 87 (1968) p 1021
- [5] F.G. Ras, D.J.W. Ijdo, G.C. Verschoor " Ammonium dilead chloride", Acta Cryst. B 33 (1977)p 259
- [6] H. P. Beck, G. Cliqué, H. Nau " A Study on AB_2X_5 Compounds (A : $\text{K}^+, \text{In}^+, \text{Tl}^+$, B : $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$)", Z. Anorg. Allg. Chem. 536 (1986) p 35 et références cités.
- [7] I. Abrahams, D. Z. Demetrious, R.T. Koemer, H. Taylor, M. Montevalli " Evidence foe cluster orbital formation in CsSn_2X_5 compunds (X=Cl, Br), J. Sol. States Chem. 160 (2001) p 382
- [8] D. Becker, H. P. Beck " A High pressure study of $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$ type compounds. II Electronic structure and changes under high pressure" Z. Anorg. Allg. Chem., 630 (2004) p 1924
- [9] D. Becker et H. P. Beck " A High pressure study of $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$ type compounds Anorg. Allg. Chem., 631 (2005)p 141
- [10] H.L. Keller " Darstellung and kristallstruktur von hoch- Tl_3PbBr_5 " J. Less Com. Metals 78 (1981) p 281 (article en allemand)
- [11] H.L. Keller " Tief- Tl_3PbBr_5 darstellung and kristallstruktur", Z. Anorg. Allg. Chem. 482 (1981) p 154 (article en allemand)
- [12] H.L. Keller, D. Haueis, W. Naujokat " das system $\text{TlBr}/\text{PbBr}_2$ " Revue de Chimie Minérale 18 (1981) p 178 (article en allemand)
- [13] H.L. Keller," Zur kristallstrusctur von Tl_3PbCl_5 Z. Anorg. Allg. Chem. 432 (1977) p 141 (article en allemand)
- [14] P.M. Skarstad, C.R. Hubbard, R.S Roth, H.S. Parker " The Crystal Structure of the cation disorders $(\text{Tl}_{0.75}\text{Pb}_{0.25})_4\text{Cl}_5$ " J. Solid State Chem. 30 (1979) p 65
- [15] B. Boulanger et J. Zyss " Nonlinear optical properties ", in : A. Authier (Ed.), International Tables for Crystallography, vol. D, Physical Properties of Crystals, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (2003)p 178 (Chapitre 1.7)
- [16] N.J. Condon, S.O'Connor, S.R. Bowman "Growth and characterization of single crystal $\text{Er}^{3+}:\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ as a mid-infrared laser material", J. of Cryst. Growth, 291 (2006) p 472

- [17] A.G. Okhrimchuk, L. N. Butvina, E.M. Dianov, I.A. Shestakova, N.V. Lichkova, V.N. Zagorodnev, A.V. Shestakov, V. Alexander "Oscillation at $5.5 \mu\text{m}$ in The $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Dy}^{3+}$ Crystal at Room Temperature" JOSA B (2007) sous presse
- [18] P. Papon et J. Leblond " Thermodynamique des états de la matière" Hermann (1990)
- [19] K. Nitsch, M. Dusek, K. Polak, M. Rodova "Ternary alkaly lead chloride : Crystal growth, crystal structure, absorption and emission properties" Progress in Crystal Growth and Characterization, 30 (1995) p 1
- [20] L. Isaenko, A. Yelisseyev, A. Tkachuk, S. Ivanova, S. Vatnik, A. Merkulov, S. Payne, R. Page, M. Nostrand "New laser crystals based on KPb_2Cl_5 for IR region" Mater. Sc. and Eng. B 81 (2001) p 188
- [21] a) U.N. Roy, Y. Cui, M. Guo, M. Groza, A. Burger, G. J. Wagner, Timothy J. Carrig, S.A. Payne "Growth and characterization of Er-doped KPb_2Cl_5 as laser host", J. of Cryst. Growth 258 (2003) p 331
b) U. N. Roy, R. H. Hawrami, Y. Cui, S. Morgan, A. Burger, K.C. Mandal, C.C. Noblitt, S.A. Speakman, K. Rademacker, S.A. Payne " Tb^{3+} -doped KPb_2Br_5 : Low-energy phonon mid-infrared laser crystal" Apl. Phys. Letters 86 (2005) p 151 911
- [22] L. B. Pankratz," Thermodynamic properties of Halides" Bull. U. S. Dept. Int. Bur. Min., Bull. (1984) p 674
- [23] E. B. Smith " Phase coesistence and hysteresis " , J. Phys. Chem. Sol. 9 (1959) p 182
- [24] T. B. Flanagan, C.N. Park, W.A. Oates " Hysteresis in solid state reactions", Prog. Soli. St. Chem. 23 (1995) p 291
- [25] W.F. Krupke "Spectroscopic, optical, and thermomechanical properties of neodymium- and chromium-doped gadolinium scandium gallium garnets" JOSA B 3 (1986) p 102
- [26] H.J. Zhang,X.L. Meng, L. Zhu , P. Wang , X.S. Liu, Z.H. Yang, J. Dawes, P. Dekker "Growth morphology and characterization of $\text{Yb}:\text{YVO}_4$ single crystals" Phys. Stat. Soli. (a) 175 (1999) p 705
- [27] K. B. Steinbruegge, T. Henningsen, R. H. Hopkins, R. Mazelsky, N. T. Melamed, E. P. Riedel, and G. W. Roland "Laser properties of Nd^{+3} and Ho^{+3} doped crystals with the apatite structure" Appl. Opt. 11 (1972) p 999
- [28] J. Luo, H.Q. Xie , K.C. Xiao, S.X. Qian, Z.W. Zhong, G.X. Qian, R.Y. Sun, J.Y. Xu "Thermal and Nonlinear Optical Properties of $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ " Cryst. Res. Tech. 36 (2001) p 1215
- [29] H.M. OBryan, P.K. Gallagher, A. Catlow, J. Corish, J. Hennessy, W.C. Mackrodt "Thermal expansion of Y_2SiO_5 single crystals" J. Am. Ceram. Soci. 71 (1988) p 42
- [30] L. Pidol "Scintillateur dense et rapide pour la détection de rayonnement gamma ; monocristaux à base de silicate de lutécium dopés Ce^{3+} " Thèse de de doctorat l'université Pierre et Marie Curie Paris VI (2004)

- [31] J. Petit "Monocristaux dopés Ytterbium et matériaux assemblés pour laser de forte puissance" Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie Paris VI (2006)
- [32] A. Bensalah "Caractérisation spectroscopique et potentialité laser, proche infra-rouge de l'ion Yb^{3+} dans les monocristaux massifs de fluorures YLiF_4 , LuLiF_4 , BaY_2F_8 et KY_3F_{10} tirés par la méthode Czochralski" Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard Lyon I (2004)
- [33] W.F. Krupke "Advanced in laser and applications" D.M. Finlayon and B.D. Sinclair
- [34] J.H. Gladstone, T.P Dale, Roy. Soc. London Philos. Trans. 153 (1864) 337
- [35] E.S. Larsen, H. Berman U.S. Depart. of Int., Geol. Surv. Bull. (1934) 848
- [36] N.B. Singh, D.R. Suhre, K. Green, N. Fernelius, F.K. Hopkins "Periodically poled materials for long wavelength infrared (LWIR) NLO applications", J. of Cryst. Growth 274 (2005) p 132
- [37] R. Defay, I. Prigogine, "Thermodynamique Chimique", Editions Desoer, Liège, Editions Dunod, Paris, Deuxième édition (1950)
- [38] a) Th.De Donder "l'affinité" Gauthier-Villars (1928)
b) Th.De Donder " l'affinité, secode partie" Gauthier-Villars (1931)
c) Th.De Donder " l'affinité, troisième partie " Gauthier-Villars (1920)
- [39] V. Petit "Etude de matériaux dopés Yb^{3+} pour une émission laser large bande autour de $1 \mu\text{m}$ " Thèse de doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie (2006)
- [40] U. Hommerich, E. E. Nyein, S.B. Trivedi "Crystal growth, upconversion, and infrared emission properties of Er^{3+} -doped KPb_2Br_5 " J. of Lum. 113 (2005) p 100
- [41] N.C. Nostrand, R. H. Page, S.A. Payne, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev "Optical properties of Dy^{3+} -and Nd^{3+} doped KPb_2Cl_5 ", J. Opt. Soc. Am. B 18 (2003) p 264
- [42] N. V. Lichtova, V. N. Zagorodnev et al, "Preparation and optical properties of rare earth-activated alkali metal lead chlorides" Inor. Mater. 42 (2006) p 81
- [43] M.N Popova, E.P. Chukalina et al." High Resolution absorption spectra, crystal field levels, and relaxation processes in $\text{CsCdBr}_3 : \text{Pr}^{3+}$ ", Phys. Rev. B 63 (2001) p 075 103
- [44] Th. H. Maiman " Stimulated optical radiation in ruby" Nature 187 (1960) p 493
- [45] P. Franken ,A. E. Hill et al., "Generation of optical harmonics" Phys. Rev. Lett. 7, (1961) p 118
- [46] J.Y. Courtois "Optique non linéaire" les lasers et leurs applications scientifiques et médicales, EDP Science (2002), téléchargeable en ligne
- [47] N. Bloembergen, Non linear Optics, Benjamin, New York (1965)
- [48] A.J. Stentz, R.W Boyd, Hanbook of Photonics (1997), chapitre 5
- [49] D.A. Kleinman, "Nonlinear dielectric polarization in optical media " Phys Rev 126 (1962), 1977

- [50] J. F. Nye " Physical properties of crystals" London : Clarendon Press (1957)
- [51] S. Said Hassani, A. Godard, J. Petit, G. Verozubova, A. Lusson, J. Barjon, A. Tromson-Carli, M. Lefèbvre, E. rosencher, P. Galtier "Etude de la croissance des cristaux de ZnGeP_2 par la technique Bridgman Vertical" Communication orale aux Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique, Grenoble (du 2 au 5 juillet 2007), 61
- [52] J.J Zondy, "Ternary Lithium chalcogenides compounds for mid-IR nonlinear optics" Communication orale aux Journées Scientifiques de l'ONERA (Clamart 5 et 6 février 2007)
- [53] G. Mennerat "Panorama fonctionnel des cristaux convertisseurs de fréquence à forte énergie" Communication par affiche aux Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique, Grenoble (du 2 au 5 juillet 2007) p 141
- [54] V.G. Dimitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan "Handbook of Nonlinear Optical Crystals" Seconde édition, Springer (1995)
- [55] M. Hagemann, H.-J. Weber " Are ternary halides useful materials for non linear optical applications?" Applied Physics A 63 (1996) p 67
- [56] B.F. Levine "Bond charge calculation of non linear optical susceptibilities for various crystal structure" Phys Rev B 7 (1973), 2600 et références citées
- [57] B. Boulanger et J.P. Fève "Cristaux massifs et en couches minces pour l'optique", EDP Science (2005)
- [58] S.K. Kurtz et T.T. Perry " A powder technique for the evaluation of non linear optical materials" JAP 39 (1968) p 3798
- [59] A. Ferrier, M. Velázquez et al, " Tl_3PbBr_5 : A possible crystal candidate for middle infrared nonlinear optics", J. of Cryst. Growth 289 (2006) p 357 ;
- [60] K.Aizu " Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals" Phys Rev B 2 (1970), 754
- [61] J. Sapriel " Domain-wall orientation in ferroelastics" Phys Rev B 12 (1975) p 5128
- [62] M. Guymont "Domain sructures arising from transitions between two crystals whose space groups are group-subgroup related" Phys Rev B 18 (1978) p 5385
- [63] M. Guymont " Symetry analysis of structural transitions between phases not ncessarily group-subgroup related. domain structures" Phys Rev B 24 (1981) p 2687
- [64] E.K.H. Salje "Phase transition in ferroelastic and coelastic crystals" Cambridge University Press, Second Edition (1993) V.K. Wadhawam, Introduction to ferroic materials, Gordon and Breach, Science Publisher (2000)
- [65] V. K. Wadhaham "Introdcutio to ferroic materials" Gordon and Breach sience publisher (2002)
- [66] J. Fousek et V. Janovec " Orientation of domain walls in twinned ferroelectric crystal" J. Appl. Phys. 40 (1969) p 135
- [67] J.L. Schlenker, G. V. Gibbs, M.B. Boisen Jr. " Strain tensor components expressed in term of lattice parameter", Acta Cryst. A 34 (1978) p 52

- [68] a) L.T Basiev Y. K. Danielko " The purification, crystal growth and spectral lumiescent properties of $\text{PbCl}_2 : \text{RE}$ " Opt. Mat. 25 (2004) p 295
 b) V.G. Pleskhanov "Lead halides : electronic properties and application" Prog in Mater. Science 49 (2004) p 787
- [69] a) P. Egger R. Burkhalter et al." Czochralski growth of $\text{Ba}_2\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x\text{Cl}_7$ using equipment integrated into a dry box" J. of Cryst. Growth 200 (1999) p 515
 b) M.S. Wickleder, P Egger, T. Riedener, N. Furer, H.U. Gudel, J. Hulliger "Synthesis and crystal structure of new ternary halide series Ba_2MCl_7 (M=Gd-Yb,Y) containing the highly efficeincy Up-conversion material Ba_2ErCl_7 " Chem. Mater. 8 (1996) p 2 828
- [70] A. Ferrier, M. Velázquez, Olivier Pérez, Dominique Grebille, Xavier Portier, Richard Moncorgé" Crystal growth and characterization of the non-centrosymmetric compound Tl_3PbCl_5 ", J. of Cryst. Growth 291 (2006) p 375 ;
- [71] www.cystrand.co.uk
- [72] O. Seles "halogénure de lanthane dopés cérium : Des scintillateur rapides pour l'imagerie médicale" Thèse université Pierre et Marie Curie Paris VI (2006)
- [73] K. Rademacker, W.F. Krupke, R.H. Page, S. Payne, K. Petermann, G. Huber, A.P. Yelisseyev, L.I. Isaenko, U.N. Roy, A. Burger, K.C. Mandal, K. Nitsch "Optical properties of Nd^{3+} and Tb^{3+} doped KPb_2Br_5 and RbPb_2Br_5 with low non radiative decay" J. Opt. Soc. Am. B 21 (2004) p 2117
- [74] E. Virey "Etude de nouvelles matrices susceptibles d'émettre dans l'infrarouge moyen entre 3 et 5 μm : Synthèse et caractérisation de CsCdBr_3 "Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Grenobles (1997)
- [75] D. A. Spitzer " lattice thermal conductivity of semi-conductor a chemical bond approach" J. Phys. Chem. Solids 34 (1970) p 40

Chapitre III

Propriétés optiques des ions de terres rares dans les solides

Table des matières

1	Généralités	149
2	Niveaux d'énergie et champ cristallin	152
2.1	Hamiltonien de l'ion libre	152
2.2	Champ cristallin	154
2.3	Modèle de Morrison et Leavitt	157
3	Description et analyse des transitions optiques	159
3.1	Généralités	159
3.2	Formalisme de Judd-Ofelt	160
3.3	Procédure d'ajustement des données et détermination des paramètres de Judd-Ofelt	163
3.4	Détermination des sections efficaces d'émission par la méthode de "Réciprocité"	165
3.5	Détermination des sections efficaces d'émission par la méthode de "Fuchtbauer-Ladenburg"	167
3.6	Couplage électron-phonon et transitions non radiatives	168
3.6.1	Loi du gap	168
3.6.2	Approche de Pukhov et de Malkin	172
4	Conclusion	174

Table des figures

III.1.1	Tableau périodique des éléments.	149
III.1.2	Distribution radiale de la charge des orbitales 4f, 5s, 5p et 6s du Gd^{3+} en fonction de la distance	150
III.2.1	Diagramme de niveaux d'énergies des différents multiplets des ions tri- valents de terres rares	154
III.2.2	Levées de dégénérescence des multiplets LJ	156
III.2.3	Eclatement de la configuration $4f^{11}$ de l'ion Er^{3+} sous l'effet des diffé- rents termes de l'Hamiltonien	156
III.2.4	Schéma représentant la modélisation d'un système simple (complexe octaédrique) par le modèle des charges ponctuelles.	157
III.3.1	Transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie.	159
III.3.2	Représentation schématique des niveaux d'énergie de deux multiplets 1 et 2	167
III.3.3	Variation de la probabilité de désexcitation non radiative W_{NR} en fonc- tion de l'écart énergétique $\Delta E_{jj'}$	170

1 Généralités

La famille des lanthanides regroupe les 15 éléments métalliques présentant un numéro atomique compris entre $Z = 57$ et $Z = 71$ (figure III.1.1). Ils sont souvent associés à l'Yttrium et au Scandium pour former la famille des ions de terres rares. Notons que cette dénomination est impropre en raison de la relative abondance de ces éléments qui représentent 0,016 % de la croûte terrestre (10 fois plus que le plomb et mille fois plus que l'argent).

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les groupes I à VIII indiqués en haut. Les éléments sont classés par numéro atomique croissant. Les lanthanides (éléments 57 à 71) et les actinides (éléments 89 à 103) sont soulignés en bleu. Les éléments de la famille des terres rares, c'est-à-dire le scandium (21), l'yttrium (39) et les lanthanides (57-71), sont regroupés dans un encadré rouge.

Figure III.1.1 – Tableau périodique des éléments. Les hachures bleues indiquent la famille des lanthanides tandis que l'encadré rouge regroupe les différents ions formant la famille des terres rares.

Ces ions de terres rares sont caractérisés par la structure électronique du Xénon à laquelle s'ajoutent deux électrons 5s, six électrons 5p, n électrons 4f et éventuellement un électron 5d pour les atomes de Cérium, Gadolinium et Lutétium. Leur configuration électronique s'écrit alors :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^n (\text{et éventuellement } 5d^1)$$

Ces atomes de terres rares ne diffèrent donc pas par la structure électronique de leur couche externe (5s et 5p) mais par le remplissage progressif de la couche $4f^n$ ($n = 1$ à 14). C'est d'ailleurs cette propriété qui justifie le fait que les lanthanides soient regroupés dans le tableau périodique en une seule case.

Le degré d'oxydation le plus fréquemment observé pour ces atomes est le degré 3+ qui correspond en notation condensée à la configuration électronique $[\text{Xe}]4f^n$, n variant de 1 à 14. Notons toutefois qu'il existe certains ions de terre rare à l'état divalent (Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} , Dy^{2+} et Tm^{2+}) ou à l'état tétravalent (Ce^{4+}). Bien que ces ions présentent des propriétés optiques intéressantes, notamment par la présence de larges bandes d'émission dans le cas des ions divalents, nous nous sommes limités au cours de cette thèse à l'étude des ions trivalents et plus précisément des ions Er^{3+} et Pr^{3+} .

La grande originalité des ions de terre rares réside dans la faible expansion radiale des orbitales 4f (figure III.1.2). Ces orbitales 4f sont en effet écrantées de l'environnement par les orbitales $5s^2 5p^6$, ce qui leur confère des propriétés plus proches des atomes dans un gaz que des atomes dans un solide. En effet, en raison de la faible expansion radiale de ces orbitales, il apparaît que les niveaux électroniques 4f sont faiblement affectés par leur environnement. Cette caractéristique a conduit F. Auzel [1] à qualifier les ions de terres rares "*d'îlots de physique atomique en physique du solide*".

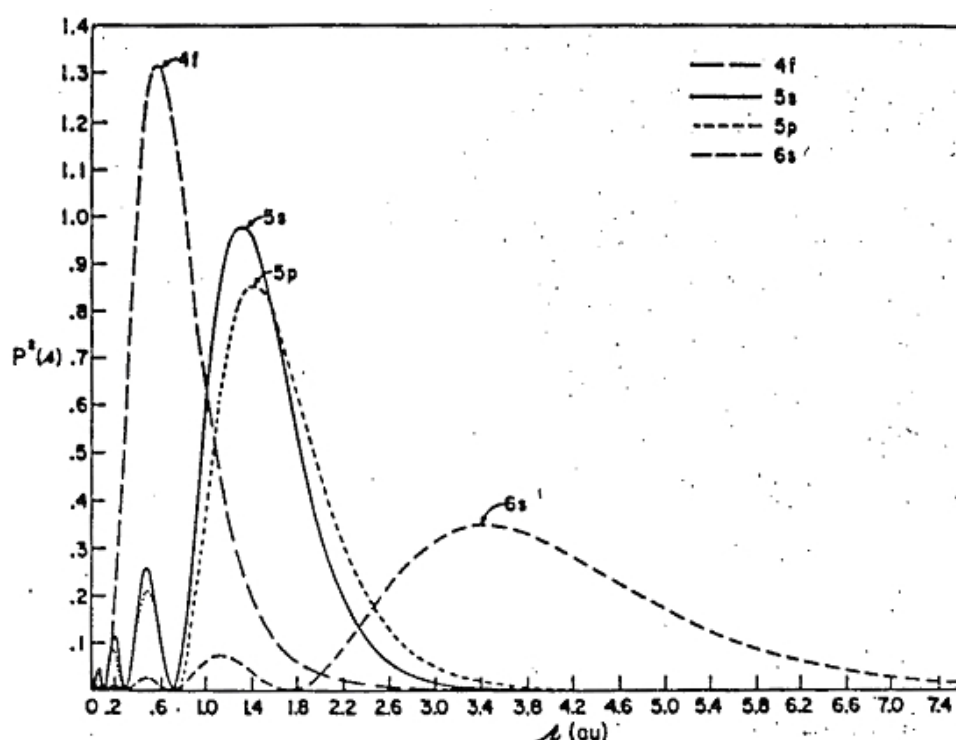


Figure III.1.2 – Distribution radiale de la charge des orbitales 4f, 5s, 5p et 6s du Gd^{3+} en fonction de la distance (calcul Hartree Fock) [2].

Cette famille de composés est actuellement utilisée pour de nombreuses applications, notamment en catalyse, métallurgie, magnétisme et naturellement en optique. Dans cette dernière application, les terres rares sont utilisées pour leurs propriétés électroniques permettant l'obtention d'émissions intenses allant de l'ultra-violet (UV)

à l'infrarouge (IR) moyen. Parmi ces émissions, deux cas doivent cependant être distingués :

- Dans le cas d'une transition *intraconfigurationnelle* entre niveaux 4f, les raies observées sont fines et leur position en longueur d'onde dépend peu de leur environnement. Cette propriété provient de la très faible interaction entre l'environnement et les électrons 4f qui se traduit par une très faible influence du champ cristallin par rapport à la répulsion coulombienne et au couplage spin-orbite (voir suite).
- Dans le cas d'une transition *interconfigurationnelle* 4f-5d, les bandes d'absorption et d'émission sont beaucoup plus larges et présentent une variation importante de leur position en fonction de la matrice hôte. Cette différence provient du fait que les orbitales 5d sont très sensibles aux variations d'environnement. On retrouve alors un comportement voisin des métaux de transitions.

En optique, ces deux propriétés différentes sont mises à profit dans de nombreuses applications. Nous pouvons citer par exemple :

- Les lasers basés sur les monocristaux ou les fibres optiques ;
- Les phosphores ;
- Les cristaux scintillateurs ;
- Les dispositifs magnéto-optiques ;
- Les matériaux photosensibles (photochromisme).

2 Niveaux d'énergie et champ cristallin

Nous allons à présent rappeler brièvement les différentes interactions qui conduisent à la structure électronique et aux propriétés très particulières de ces ions de terre rares. Pour cela, nous traiterons dans un premier temps l'hamiltonien de l'ion libre, ce qui nous conduira à la représentation en multiplets des différents ions de terre rare trivalents [3]. Nous dégagerons ensuite l'influence de la matrice cristalline sur les propriétés électroniques des ions de terres rares.

2.1 Hamiltonien de l'ion libre

L'hamiltonien de l'ion libre peut être décrit dans le cas général par les trois contributions suivante :

$$H = H_0 + H_c + H_{so}$$

avec :

$$H_0 = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i}$$

$$H_c = \sum_{i < j}^N \frac{Ze^2}{r_{ij}}$$

$$H_{so} = \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \vec{s}_i$$

Le terme H_0 représente l'énergie cinétique des électrons et l'énergie potentielle d'interaction entre l'ensemble des électrons et le champ du noyau. Cette contribution est purement radiale et n'entraîne qu'un décalage de l'ensemble des niveaux d'énergie d'une valeur identique sans affecter la structure de ces niveaux d'énergies.

Le second terme H_c représente la répulsion coulombienne inter-électronique entre les électrons du système. Cette interaction rend l'hamiltonien insoluble. Ce terme ne pouvant être négligé, il est possible de le remplacer dans l'approximation du champ central par un champ moyen. En effet, dans le cadre de cette approximation, on considère que chaque électron se déplace de manière indépendante dans un champ composé d'une part du champ du noyau et d'autre part d'un terme de champ moyen

provenant des potentiels coulombiens des autres électrons du système. Le dernier terme H_{so} représente le couplage spin orbite.

Dans l'approximation du champ central, l'hamiltonien se réécrit donc :

$$H_{champ\ central} = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + \sum_i U(r_i)$$

auquel s'ajoute le couplage spin orbite inchangé et le terme correctif suivant :

$$H_{cor} = - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i,j(i>j)} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i U(r_i)$$

Pour traiter ce système, il est important de déterminer l'ordre de grandeur de chacun de ces éléments. Deux cas limites peuvent en effet être distingués :

- Si $H_{cor} \gg H_{so}$, on traite dans ce cas H_{cor} comme une perturbation de H_0 puis on traite H_{so} comme perturbation de $H_{cor}+H_0$. C'est le couplage spin-orbite qui conduit au modèle de l'atome de **Russel Saunders**. Dans ce modèle, les moments orbitaux l et les moments de spin s des électrons indépendants sont couplés pour donner un moment orbital total L et un moment de spin total S . Ces deux moments sont eux-mêmes couplés, ce qui conduit au moment total J . Les fonctions d'onde du système sont donc caractérisées par les nombres quantiques L, S, J, M_J . Au final, cette approximation conduit à une première levée de dégénérescence en différents **termes spectraux notés** $^{2S+1}L_J$.
- Si $H_{cor} \ll H_{so}$, on traite dans ce cas d'abord H_{so} en perturbation de H_0 puis H_{cor} comme perturbation de $H_{so}+H_0$. Ce type de couplage est appelé **couplage jj**. Dans ce cas limite, chaque électron gravite indépendamment des autres dans le champ central du noyau. Les électrons sont donc caractérisés par leurs nombres quantiques l_i, s_i et j_i .

Pour les ions de terre rare H_{cor} et H_{so} sont du même ordre de grandeur. On parle alors de **couplage intermédiaire** car les termes H_{cor} et H_{so} doivent être traités de manière simultanée. Cependant, comme l'écart énergétique provoqué par le terme H_{cor} reste généralement plus important que celui provoqué par le terme de couplage spin orbite, il est possible d'utiliser les fonctions de base des états propres $|4f^n \gamma L S M_L M_S\rangle$ de Russel Saunders (γ étant un nombre quantique permettant de différencier les différents termes de configurations ayant même L et S). Dans cette approche, les états propres se décomposent linéairement sur la base des états du couplage LS (Russel Saunders) :

$$|4f^n \gamma [LS] J\rangle = \sum_{\gamma', L', S'} C(\gamma', L', S') |4f^n \gamma' L' S' J\rangle \quad (\text{III.2.1})$$

où la notation entre crochet de S et L indique qu'ils ne sont plus de bons nombres quantiques dans le cadre de cette théorie. Les coefficients de mélange $C(\gamma', L', S')$ sont

calculés lors de la diagonalisation du hamiltonien total et sont ajustés sur les niveaux d'énergie mesurés pour des espèces en solution ou insérés dans une matrice cristalline.

Un exemple de levée de dégénérescence des niveaux d'énergies de différents ions de terres rares trivalents est présenté figure III.2.1. On peut noter que la notation $^{2S+1}L_J$ de Russel Saunders est conservée pour désigner les différents multiplets.

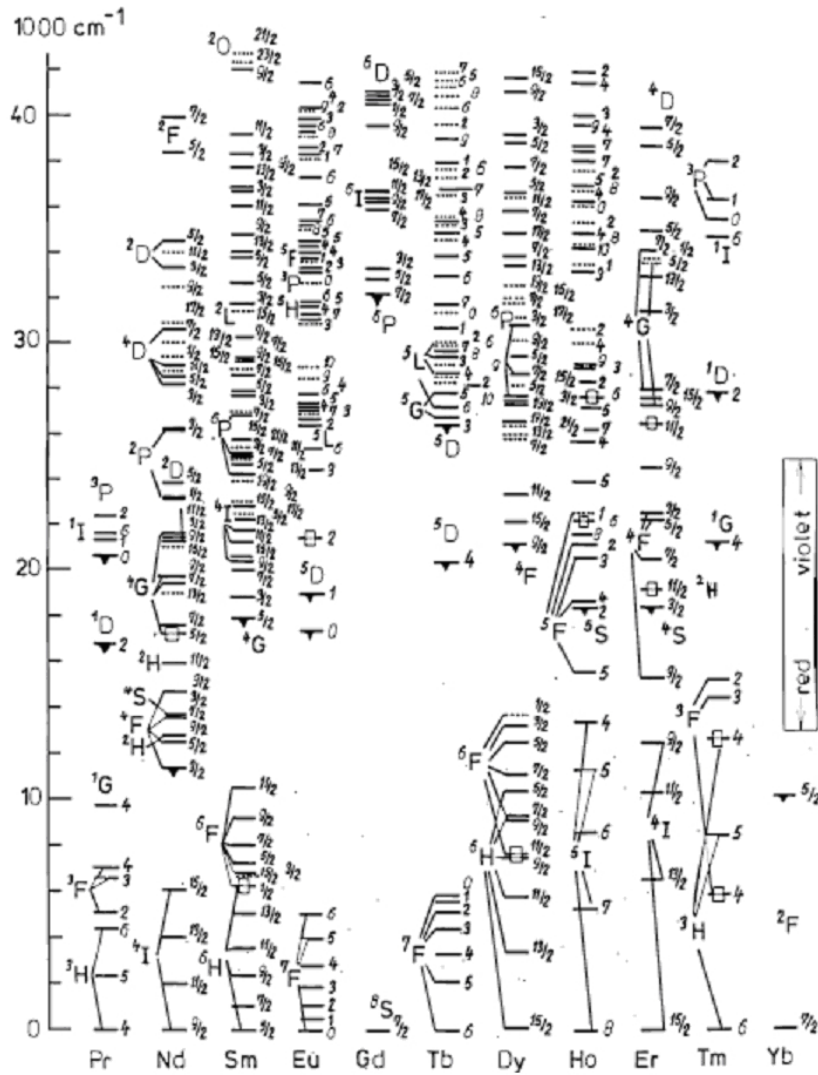


Figure III.2.1 – Diagramme de niveaux d'énergies des différents multiplets des ions trivalents de terres rares obtenus par Dieke [3].

2.2 Champ cristallin

Lorsque l'ion libre est incorporé dans une matrice cristalline, il devient nécessaire de prendre en compte l'interaction entre le champ électrique créé par les ligands et l'ion de terre rare. Cette nouvelle interaction, appelée champ cristallin, introduit alors

un nouveau terme V_c dans l'hamiltonien. Si $V(r, \theta, \phi)$ est le potentiel dont dérive le champ cristallin, le terme V_c s'écrit :

$$V_c = -e^2 \sum_i V(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (\text{III.2.2})$$

$V(r, \theta, \phi)$ étant un potentiel électrique statique, il obéit à l'équation de Laplace ($\Delta V = 0$) de telle sorte qu'il est possible de le décomposer en une somme d'harmoniques sphériques $Y_{(k)}^q$. L'expression la plus couramment rencontrée est alors :

$$V_c = \sum_{k,q,i} B_q^k \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_q^{(k)}(\theta_i, \phi_i) \quad (\text{III.2.3})$$

Dans cette expression, i se réfère aux électrons optiques de l'ion (n électrons 4f) et $k \leq 6$ pour les électrons 4f. Les B_q^k sont des coefficients numériques appelés paramètres de champ cristallin. Ces paramètres de champ cristallin rendent compte de l'intensité du champ cristallin au niveau de la terre rare. Ils peuvent être en principe déterminés à partir des données structurales du matériau. Cependant, ils sont en général obtenus comme des paramètres phénoménologiques lors d'un ajustement avec l'expérience.

Nous avons déjà mentionné le fait que les orbitales 4f sont des orbitales qui se comportent quasiment comme des orbitales de coeur, puisqu'elles sont resserrées sur le noyau et que les électrons 4f sont écrantés par les électrons 5s et 5p. Par conséquent, ces électrons, participant faiblement à la liaison chimique, sont peu sensibles au champ cristallin. Il est donc possible de traiter ce nouveau terme comme une perturbation (approximation du champ faible).

La première action de ce champ cristallin est de briser la symétrie sphérique de l'ion libre. Cette symétrie est alors remplacée par la symétrie ponctuelle du site cristallographique occupé par la terre rare. Cet abaissement de symétrie se traduit par une levée de dégénérescence des multiplets qui se décomposent au maximum en $2J+1$ sous-niveaux Stark. Le nombre de sous-niveaux Stark attendus dépend d'une part de la nature de la terre rare et d'autre part de la symétrie ponctuelle. Le tableau III.2.2 tiré du livre de A.A. Kaminskii [4] illustre cette différence de levées de dégénérescence en fonction de la symétrie. Il apparaît qu'un site d'insertion de basse symétrie conduit à une levée de dégénérescence importante voir totale. Ce tableau indique aussi que deux comportements distincts sont attendus en fonction de la parité de J . En effet, pour les ions présentant un J entier tel que l'ion Pr^{3+} , la levée de dégénérescence peut être totale tandis que pour les ions de J demi-entier tel que l'ion Er^{3+} , il apparaît que les sous-niveaux Stark restent au minimum doublement dégénérés. C'est ce qu'on appelle la "dégénérescence de Kramers".

Finalement, il est possible de résumer l'effet de l'ensemble des interactions sur les niveaux d'énergie de l'ion trivalent Er^{3+} , par exemple, par le schéma présenté figure III.2.3.

TABLE 2.1
Splitting of Ln^{3+} -Ion Manifolds in Crystal Fields of Given Symmetry

Local symmetry	Schönflies designation	$J = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8
		$2J + 1 = 1$	3	5	7	9	11	13	15	17
Cubic	O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal	$D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h},$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
	C_{3h}, C_6									
Trigonal	$D_{3d}, C_{3v}, D_3, C_{3i}, C_3$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal	$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{2h},$	1	2	4	5	7	8	10	11	13
	S_4, C_4									
Orthorhombic	D_{2h}, C_{2v}, D_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoclinic	C_{2v}, C_2, C_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triclinic	C_1, C_i	1	3	5	7	9	11	13	15	17
		$J = 1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$
		$2J + 1 = 2$	4	6	8	10	12	14	16	18
Cubic	O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	3	4	5	5	6
Other lower symmetry types		1	2	3	4	5	6	7	8	9

Figure III.2.2 – Levées de dégénérescence des multiplets LJ en fonction de la symétrie ponctuelle du site d'insertion de la terre rare [4].

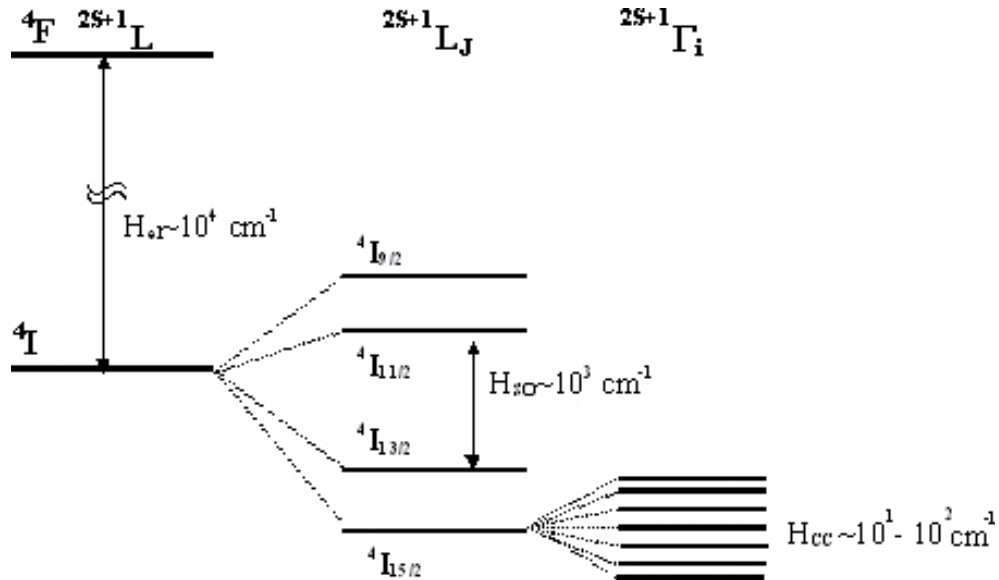


Figure III.2.3 – Eclatement de la configuration $4f^{11}$ de l'ion Er^{3+} sous l'effet des différents termes de l'Hamiltonien ($H = H_{el} + H_{so} + H_{cc}$) et ordre de grandeur des énergies correspondantes. Seul l'éclatement en énergie du niveau $4I$ sous l'effet des différentes interactions est représenté.

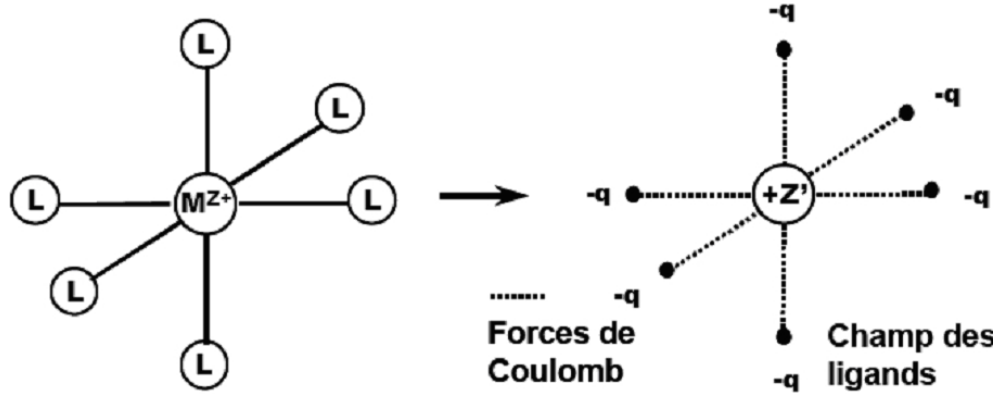


Figure III.2.4 – Schéma représentant la modélisation d'un système simple (complexe octaédrique) par le modèle des charges ponctuelles.

2.3 Modèle de Morrison et Leavitt

Nous avons précédemment présenté la théorie générale du champ cristallin. Nous allons à présent préciser la méthode que nous avons utilisée lors de la modélisation. Les paramètres de B_q^k sont les paramètres de champ cristallin, qui dans le cadre du modèle des charges ponctuelles (PCEM) sont déterminés par l'expression :

$$B_q^k = A_q^k \langle r^k \rangle$$

où les termes $\langle r^k \rangle$ représentent les intégrales radiales électroniques, supposées indépendantes de la matrice hôte, dépendant donc uniquement de la nature de l'ion de terre rare. Les termes A_q^k sont quant à eux associés à la nature du site ainsi qu'à la structure du cristal. Ils correspondent à une somme de maille et peuvent donc être déterminés simplement à partir de la structure du cristal. Cette approche de charges ponctuelles aboutit cependant souvent à un désaccord important entre les B_q^k déterminés expérimentalement et les valeurs calculées par le modèle de charges ponctuelles. Morrison et Leavitt [5] ont alors introduit deux paramètres afin de rapprocher le calcul de l'expérience. Le premier paramètre est un facteur d'écrantage. En effet, le modèle des charges ponctuelles ne prend pas en compte l'écrantage des orbitales 4f par les orbitales externes $5s^2$ et $5p^6$ de la terre rare. Morrison [5] introduisit donc le terme d'écrantage de Sternheimer [6], conduisant à l'expression suivante :

$$B_q^k = A_q^k \langle r^k \rangle (1 - \sigma_k)$$

où les paramètres σ_k sont des grandeurs indépendantes de l'ion de terre rare.

Malgré l'introduction de ce paramètre, l'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques ne fut que modérément amélioré, notamment au niveau des paramètres B_q^6 . Morrison attribua ce désaccord à une erreur dans la détermination des $\langle r^k \rangle$ par la méthode Hartree-Fock. Il introduisit alors un nouveau terme correctif τ "d'expansion

orbitaire" dans l'expression des éléments de matrices $\langle r^k \rangle$, aboutissant alors à la formule :

$$\langle r^k \rangle_{modif} = \langle r^k \rangle \tau^{-k}$$

Finalement, l'expression générale des paramètres B_q^k devient alors :

$$B_q^k = A_q^k \cdot \rho_k(\tau)$$

avec

$$\rho_k(\tau) = (1 - \sigma_k) \langle r^k \rangle \tau^{-k}$$

Notons que ces paramètres correctifs ont été tabulés par Morrison et peuvent être retrouvés dans son article de 1979 [5].

Le modèle de Morrison permet donc à partir de la structure du cristal l'évaluation des A_q^k à partir desquels il est possible de remonter aux paramètres de champ cristallin B_q^k . Notons toutefois que pour des systèmes de basse symétrie, il est souvent difficile d'avoir un bon accord entre les B_q^k dérivés du modèle PCEM et ceux dérivés de l'expérience.

3 Description et analyse des transitions optiques

3.1 Généralités

Lors de leur passage dans le milieu actif, les photons peuvent, lorsqu'ils rencontrent une terre rare, interagir avec cet ion. Si cet ion de terre rare est dans son état fondamental, le photon incident peut être absorbé à condition que son énergie soit résonante avec une transition d'absorption de l'ion. Dans ce cas, l'ion se retrouve dans un état excité sur le multiplet 2 (figure III.3.1). Il peut se désexciter de manière radiative en émettant un photon par deux processus différents appelés respectivement émission spontanée et émission stimulée. Dans le cas d'une émission spontanée, la désexcitation est indépendante du flux lumineux incident. Le photon créé est alors émis dans une direction aléatoire et ne présente pas de propriétés communes avec les photons excitateurs. A l'opposé, le photon émis par émission stimulée est en tout point similaire (fréquence, polarisation et direction de propagation) au photon incident. C'est cet effet qui est mis à profit pour l'amplification dans les lasers.

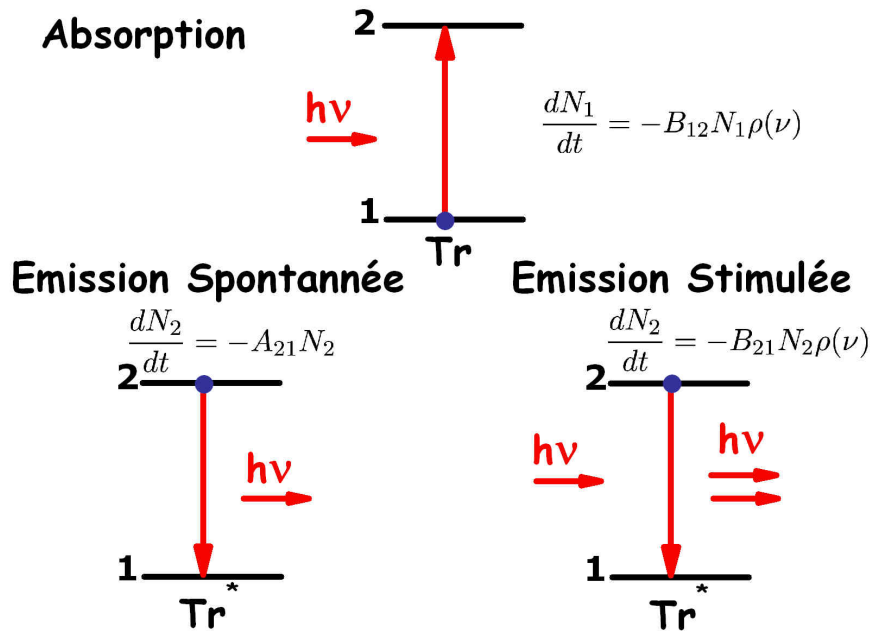


Figure III.3.1 – Transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie. Sont aussi rappelées sur cette figure les expressions des variations de populations en fonction des coefficient d'Einstein et de la densité de photon ρ à la fréquence ν .

Afin d'anticiper puis de modéliser les performances d'un système laser ou d'un amplificateur, il est indispensable de connaître de manière précise le gain de la transition étudiée. Dans certains cas, il est cependant très difficile de mesurer ce gain directement et il est alors indispensable de déterminer de manière précise les sections efficaces d'absorption et d'émission par des méthodes spectroscopiques [7]. Nous présenterons dans cette partie les trois méthodes que nous avons utilisé au cours de cette thèse en nous efforçant à chaque fois de souligner les limitations de ces méthodes.

Dans un premier temps nous allons présenter la théorie de Judd-Ofelt qui permet la détermination de plusieurs paramètres spectroscopiques à partir d'un spectre d'absorption étalonné en section efficace.

3.2 Formalisme de Judd-Ofelt

La probabilité d'émission spontanée par unité de temps d'une transition radiative entre deux états peut s'exprimer à l'aide du coefficient d'Einstein $A_{JM,J'M'}$ par la relation :

$$A_{JM,J'M'} = \frac{16\pi^3}{3\epsilon_0 h c \lambda^3} \left| \langle f^n \Psi JM | \vec{P} | f^n \Psi J'M' \rangle \right|^2 \quad (\text{III.3.1})$$

où h représente la constante de Planck, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide et λ la longueur d'onde de la transition. Le dernier terme dépend quant à lui de la nature dipolaire magnétique ou dipolaire électrique de la transition.

Ainsi, dans le cas d'une transition dipolaire électrique, l'opérateur \vec{P} a la forme :

$$\vec{P} = \vec{D} = -e \sum_i^n \vec{r}_i$$

où \vec{r}_i représente le vecteur position du $i^{\text{ème}}$ électron des n électrons $4f^n$.

Dans le cas d'une transition dipolaire magnétique, \vec{P} représente l'opérateur moment dipolaire magnétique. Son expression est alors :

$$\vec{P} = \vec{M} = -\frac{e\hbar}{2mc} (\vec{L} + 2\vec{S})$$

L et S étant les opérateurs moments cinétiques orbitaux et de spin des n électrons $4f^n$.

La probabilité totale de la transition radiative entre deux multiplets $^{2S+1}L_J$ et $^{2S'+1}L'_J$ s'obtient alors par sommation de l'ensemble des probabilités d'émission spontanée. L'expression globale est alors :

$$A_{JJ'} = \frac{1}{2J+1} \sum_{M,M'} A_{JM,J'M'} = \frac{16\pi^3}{3(2J+1)\epsilon_0 h \lambda^3} \sum_{M,M'} \left| \langle f^n \Psi JM | \vec{P} | f^n \Psi J'M' \rangle \right|^2$$

Cependant, en spectroscopie, il est courant d'utiliser la force de transition radiative $S_{JJ'}$ qui s'écrit :

$$S_{JJ'} = \frac{1}{e^2} \sum_{M,M'} \left| \langle f^n \Psi JM | \vec{P} | f^n \Psi J'M' \rangle \right|^2$$

Ce qui donne, dans le cas d'une transition dipolaire électrique :

$$S_{JJ'}^{DE} = \frac{1}{e^2} \sum_{M,M'} \left| \langle f^n \Psi JM | \vec{D} | f^n \Psi J'M' \rangle \right|^2 \quad (\text{III.3.2})$$

Dans le cas de transitions intraconfigurationnelles, cette force de transition dipolaire électrique est nulle pour des raisons de symétrie. En effet, la probabilité de transition entre 2 niveaux d'énergie différents d'un atome est non nulle si la symétrie du niveau initial, du niveau final et de l'hamiltonien d'interaction l'autorise. Les états $\langle f^n \Psi JM |$ et $| f^n \Psi J'M' \rangle$ étant construits à partir de la même configuration électronique, ils présentent la même parité tandis que l'opérateur dipolaire électrique est impair. Si on se réfère à la règle de sélection de Laporte, un paradoxe apparaît alors puisque les transitions dipolaires électriques intraconfigurationnelles sont interdites. Les transitions dipolaires magnétiques ne permettant pas d'expliquer les spectres observés expérimentalement, il a été proposé que les transitions intraconfigurationnelles entre niveaux 4f étaient permises grâce à une interaction de configurations mélangeant les niveaux issus de la configuration 4fⁿ avec des niveaux issus de configurations excitées supérieures $|\Psi''\rangle$ de parité opposée. Cette interaction de configuration, en étant possible via les termes impairs du champ cristallin, permet donc de lever la règle de sélection sur la parité.

En appliquant la théorie des perturbations au premier ordre, il est possible de redéfinir les états quantiques impliqués dans la transition. Les éléments de matrice prennent alors la forme :

$$\begin{aligned} \langle f^n \Psi JM | D_q^{(1)} | f^n \Psi J'M' \rangle = e \\ \left[\sum_{k,t,p} A_{t,p} \left\{ \frac{\langle f^n \Psi JM | D_q^{(1)} | \Psi'' \rangle \langle \Psi'' | D_q^{(t)} | f^n \Psi J'M' \rangle}{E(f^n J') - E(\Psi'')} + \frac{\langle f^n \Psi JM | D_q^{(t)} | \Psi'' \rangle \langle \Psi'' | D_q^{(1)} | f^n \Psi J'M' \rangle}{E(f^n J') - E(\Psi'')} \right\} \right]^2 \end{aligned} \quad (\text{III.3.3})$$

Leur détermination est compliquée et a longtemps limité les calculs. En effet, pour calculer ces éléments de matrices, il est nécessaire de connaître non seulement l'énergie des configurations excitées $E(\Psi'')$ ainsi que leurs fonctions d'onde $|\psi''\rangle$, mais aussi la partie impaire du champ cristallin. Pour contourner ces difficultés Judd et Ofelt [8], [9] ont alors proposé (de manière indépendante) les trois simplifications suivantes :

- l'énergie des configurations excitées $E(\Psi'')$ ne dépend que des nombres quantiques n et l , ce qui aboutit à une dégénérescence totale de la configuration excitée ;
- la différence d'énergie entre les niveaux $4f^n$ et les premiers niveaux excités peut être approximée à une valeur moyenne $E(f^n J') - E(\Psi'')$, ce qui signifie que l'éclatement des différents multiplets de la configuration $4f^n$ est supposé négligeable par rapport à l'écart énergétique séparant la configuration électronique fondamentale $4f^n$ des configurations excitées supérieures ;
- il y a équipopulation des différents sous-niveaux Stark de chaque multiplet, ce qui restreint l'utilisation de cette théorie aux spectres enregistrés à la température ambiante, voire à plus haute température.

Discutons brièvement de la validité de ces approximations. Les deux premières approximations considèrent les configurations excitées participant au mélanges de configurations comme dégénérées. Dans la majorité des cas cette approximation semble justifiée, notamment en raison de leur complexité. Cependant, elle devient contestable pour certains ions de terres rares tel que l'ion Pr^{3+} ou lorsque ces ions sont incorporés dans des cristaux tels que des chlorures, des bromures ou des sulfures pour lesquels les écarts énergétiques entre configurations électroniques peuvent être réduits.

Enfin, la dernière approximation (équipopulation) ne semble valide que si l'éclatement dû au champ cristallin des sous-niveaux Stark est modéré. C'est cette fois dans les composés ioniques tels que les fluorures ou les oxydes, lesquels se caractérisent souvent par un champ cristallin important, que cette approximation devient discutable [10].

Moyennant ces trois approximations, il est alors possible d'exprimer les forces de transition en fonction de trois paramètres phénoménologiques Ω_λ [11] :

$$(S_{JJ'}^{DE})^{Calc} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle f^n \alpha [SL] J | U^{(\lambda)} | f^n \alpha [S'L'] J' \rangle^2 \quad (\text{III.3.4})$$

expression dans laquelle les éléments de matrice $\lambda \langle f^n \alpha [SL] J | U^{(\lambda)} | f^n \alpha [S'L'] J' \rangle^2$ représentent les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel U^λ de rang λ avec $\lambda = 2, 4, 6$. Les éléments de matrices étant des grandeurs sans dimension, l'unité des paramètres, dits de Judd-Ofelt, Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 est le cm^{-2} . D'autre part, les valeurs de ces éléments de matrices dépendent peu de la nature des ligands. Il découle en effet d'un calcul fait dans le cadre du couplage intermédiaire, dans lequel les termes d'interaction électrostatique et de couplage spin-orbite restent ceux de l'ion libre. Des calculs spécifiques ont montré que les modifications apportées par la prise en compte du réseau hôte restaient dans la barre d'erreur de ces calculs. C'est pourquoi il est d'usage d'utiliser les éléments de matrice tabulés par Kaminskii [4] ainsi que par Nielson et Koster [12] ou Weber [13].

La nature du cristal apparaît néanmoins dans les trois paramètres Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 . En effet, ces paramètres correspondent à des paramètres d'intensités qui traduisent à la fois la force et la symétrie du champ cristallin ainsi que l'importance des mélanges

de configurations.

3.3 Procédure d'ajustement des données et détermination des paramètres de Judd-Ofelt

Expérimentalement, il est possible de déterminer la force de transition dipolaire électrique à l'aide de l'expression :

$$(S_{JJ'}^{DE})^{Exp} = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left[\frac{3hc(2J + 1)\epsilon_0}{2\pi^2 e^2 \bar{\lambda}^2} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda - n S_{JJ'}^{DM} \right] \quad (\text{III.3.5})$$

Dans cette expression $\bar{\lambda}$ représente la longueur d'onde moyenne de la transition, c'est-à-dire :

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \sigma_{jj'}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{jj'}(\lambda) d\lambda}$$

Les 3 paramètres de Judd-Ofelt sont alors obtenus en résolvant un système d'équations surdéterminé, construit à partir des valeurs expérimentales et des expressions théoriques $(S_{JJ'}^{DE})^{Exp}$ et $(S_{JJ'}^{DE})^{Calc}$ associées à q transitions optiques mesurées. La qualité de l'ajustement est ensuite estimée en calculant l'écart type entre les forces de transition expérimentales et calculées, lequel est donné par la relation :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q [(S_{JJ'}^{DE})^{Calc} - (S_{JJ'}^{DE})^{Exp}]^2}{q - p}}$$

où $p = 3$, le nombre de paramètres ajustables.

Bien que cette méthode soit très utilisée et très utile, il est important de rappeler néanmoins qu'elle repose d'une part, sur la détermination expérimentale de forces de transition donc de sections efficaces d'absorption et d'autre part sur des simplifications théoriques assez radicales. Cela signifie que l'incertitude sur les résultats obtenus par cette méthode peuvent être relativement importants, de l'ordre de 20% [14]. L'incertitude sur chacun des trois Ω_λ est différente. En effet, lors de la procédure d'ajustement, les Ω_λ sont associés aux U^λ . Or, si l'on se réfère aux tables d'éléments de matrice réduits U^λ , on s'aperçoit que pour les transitions pouvant être mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre standard (200 - 3000 nm) $U^6 > U^4 > U^2$. L'incertitude relative sur les paramètres de Judd-Ofelt est donc plus importante pour Ω_2 que pour Ω_4 , et pour Ω_4 que pour Ω_6 . Dans certains cas limites, il arrive qu'aucune transition ne présente de valeur importante de U^2 . Ceci peut alors entraîner l'obtention de valeurs aberrantes voir négative de Ω_2 , ce qui, par définition, est impossible (voir discussion

de Peacock [15]).

Par ailleurs, la comparaison entre différents jeux de paramètres de Judd-Ofelt obtenus par différents auteurs peut s'avérer délicate. L'origine de cette difficulté provient d'une part de la nature et du nombre de transitions utilisées lors de l'ajustement mais aussi de certaines façons d'opérer. Par exemple, il est possible de faire les mesures et les calculs soit en terme de forces de transition (ce que nous avons exposé précédemment), soit en terme de forces d'oscillateur, la relation entre ces deux grandeurs, pour une transition dipolaire électrique, étant donnée par :

$$f_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi^2 mc}{3hc\bar{\lambda}(2J+1)} \frac{\chi_{DE}}{n^2} S_{JJ'}^{DE}$$

avec

$$\chi_{DE} = n\left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2$$

Comme l'a discuté Li [16] au cours de sa thèse, les valeurs des paramètres obtenus en utilisant l'une ou l'autre de ces grandeurs peuvent alors présenter des différences non négligeables. La conclusion de son étude est qu'un ajustement fait à partir de forces d'oscillateur donnera un poids plus important aux transitions optiques de courtes longueurs d'onde tandis qu'un ajustement fait à partir de forces de transition donnera un poids plus important aux transitions de grandes longueurs d'onde.

Notons enfin qu'en pratique, l'ajustement est généralement effectué avec les transitions optiques présentant des forces de transition importantes. Pour tenter de corriger cette limitation, plusieurs modifications ont été proposées sur la méthode d'ajustement [17], [18]. Nous avons appliqué la procédure de normalisation proposée par P. Goldner [19], qui consiste simplement à considérer que l'erreur relative de mesure est indépendante de l'intensité de la transition. Il est alors possible de réaliser un ajustement en normalisant l'intensité des transitions par la déviation standard σ_i , assimilée à une fraction de la force de transition (0,025 dans notre cas). Le système d'équations devient alors :

$$\frac{(S_{JJ'}^{DE})_{Norm}^{Cal}}{\sigma_i} = \frac{\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle f^n \alpha[SL]J | U^{(\lambda)} | f^n \alpha[S'L']J' \rangle^2}{\sigma_i}$$

La qualité de l'ajustement est alors déterminé par l'écart type normalisé :

$$\delta_{Norm} = \sqrt{\frac{1}{q-p} \sum_{i=1}^q \frac{[(S_{JJ'}^{DE})^{Calc} - (S_{JJ'}^{DE})^{Exp}]^2}{\sigma_i}}$$

Le RMS obtenu devient indépendant de l'intensité des transitions, permettant ainsi une véritable comparaison entre les ajustements issus de différents échantillons ou de différentes méthodes.

En conclusion, la technique de Judd-Ofelt apparaît comme un outil prédictif permettant la détermination des différentes propriétés spectroscopiques d'un ion de terre rare dans un matériau donné. Cependant, elle ne donne pas accès aux spectres de sections efficaces d'émission stimulée, lesquels sont nécessaires pour toute modélisation de systèmes laser.

Ces sections efficaces peuvent être déterminées :

- Soit par les méthodes spectroscopiques de Fuchtbauer-Ladenbourg ou de "Réciprocité" de Mac-Cumber que nous allons développer dans le paragraphe suivant ;
- Soit par des méthodes "laser" de mesure de gain, de saturation de gain, de seuil ou de rendement laser. Mais ces méthodes nécessitent l'utilisation de montages appropriés ou de lasers non standards ; elles n'ont pas été abordées dans ce travail et ne seront donc pas détaillées.

3.4 Détermination des sections efficaces d'émission par la méthode de "Réciprocité"

Nous allons dans un premier temps traiter de la méthode de Réciprocité qui permet de calculer les sections efficaces d'émission stimulée à partir des sections efficaces d'absorption. Cette méthode est basée sur l'utilisation des relations d'Einstein :

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{C^3}$$

$$B_{21} = \frac{g_1}{g_2} B_{12}$$

Dans ces expressions, A_{21} représente la probabilité d'émission spontanée, alors que B_{12} et B_{21} représentent respectivement les probabilités d'absorption et d'émission stimulée. Les paramètres g_i indiquent quant à eux la dégénérescence des différents niveaux. Considérons un système atomique composé de deux multiplets 1 et 2, qui, sous l'effet du champ cristallin, se décompose en différents sous-niveaux Stark (figure III.3.2). Chaque transition entre niveaux Stark est caractérisée par une section d'efficace :

$$\sigma_{ij}(h\nu) = \sigma_{0ij} g_{ij}(h\nu - E_{ij})$$

où σ_{0ij} représente la section efficace au pic lorsque la transition est résonnante ($h\nu = E_{ij}$) tandis que $g_{ij}(h\nu - E_{ij})$ représente la largeur homogène de la transition. Il est alors possible de déterminer la section efficace d'émission de photons d'énergie $h\nu$ en supposant que le système est à l'équilibre thermique par sommation de toutes les sections efficaces individuelles σ_{ij} , ce qui aboutit à l'expression :

$$\sigma_e(h\nu) = \sum_i \sum_j \frac{\sigma_{ij}(h\nu) g_i e^{-\frac{\Delta_i}{kT}}}{Z_2}$$

$$Z_{2(i)} = \sum_{j(i)} g_{j(i)} e^{-\frac{\Delta_i}{kT}}$$

où $Z_{2(i)}$ représente la fonction de partition du multiplet 2(i) et kT l'énergie thermique ($\approx 208 \text{ cm}^{-1}$ à 300 K).

Par un raisonnement similaire, il est possible d'exprimer la section efficace d'absorption par l'expression :

$$\sigma_{abs}(h\nu) = \sum_i \sum_j \frac{\sigma_{ji}(h\nu) g_i e^{-\frac{\Delta_j}{kT}}}{Z_1}$$

En remarquant que : $\Delta_i = \Delta_j + E_{ij} - E_0$ (figure III.3.2), il est alors possible de relier ces deux sections efficaces par la relation :

$$Z_2 \sigma_e(h\nu) = \sum_i \sum_j \sigma_{ij}(h\nu) e^{-\left(\frac{\Delta_i}{kT}\right)} e^{-\left(\frac{E_{ij}-h\nu}{kT}\right)} e^{\left(\frac{E_0-h\nu}{kT}\right)} \quad (\text{III.3.6})$$

Pour simplifier cette équation il est nécessaire de réaliser alors une approximation supplémentaire (en plus de l'équilibre thermique des populations). En effet, si l'on considère que la largeur de la transition est très inférieure à kT , alors tous les photons émis ont une énergie voisine de $h\nu$ aboutissant à $\left\| \frac{E_{ij}-h\nu}{kT} \right\| \ll 1$. Par ailleurs, comme la mécanique quantique indique que $g_i \sigma_{ij} = g_j \sigma_{ji}$, il est possible d'exprimer la section efficace d'émission en fonction de la section efficace d'absorption par la relation :

$$\sigma_e(h\nu) \approx \frac{Z_1}{Z_2} \sigma_{abs}(h\nu) e^{\left(\frac{E_0-h\nu}{kT}\right)} \quad (\text{III.3.7})$$

Selon cette relation, il est donc possible de construire un spectre de section efficace d'émission stimulée à partir d'un spectre de section efficace d'absorption. Pour cela il est cependant nécessaire de connaître, d'une part le rapport des fonctions de partition, et d'autre part, l'énergie de la raie "zéro", raie associée à la transition optique entre niveaux de plus basse énergie de chaque multiplet. Cette méthode nécessite donc l'enregistrement de spectres d'absorption et d'émission à basse température afin de déterminer la position en énergie des différents sous-niveaux Stark des multiplets étudiés.

Cependant, en général, cette méthode ne permet pas de construire les spectres de sections efficaces d'émission stimulée pour les transitions entre multiplets excités, c'est à dire pour lesquelles le multiplet le plus bas n'est pas le multiplet fondamental. Il est alors nécessaire de faire appel aux spectres de fluorescence et à la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg.

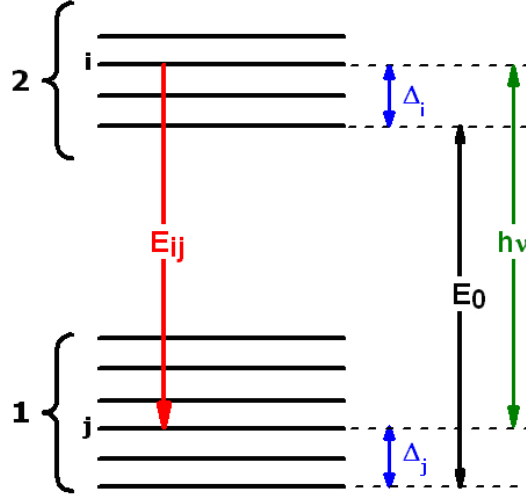


Figure III.3.2 – Représentation schématique des niveaux d'énergie de deux multiplets 1 et 2.

3.5 Détermination des sections efficaces d'émission par la méthode de "Fuchtbauer-Ladenburg"

Reprenons le cas de deux multiplets tels que présentés précédemment (figure III.3.2). Il est possible d'exprimer le coefficient d'absorption d'une transition en fonction des coefficients d'Einstein par la relation :

$$\alpha(\nu) = (B_{12}N_1g_{abs}(\nu) - B_{21}N_2g_{emi}(\nu))\frac{h\nu}{c/n}$$

qui conduit, après intégration sur l'ensemble du spectre de fréquences observées, à

$$\int \alpha(\nu)d\nu = \int \left(N_1g_{abs}(\nu)d\nu - \frac{g_1}{g_2}N_2g_{emi}(\nu)d\nu \right) \frac{g_2}{g_1} \frac{B_{21}h\nu}{c/n}$$

où $g_{abs(emi)}(\nu)$ représente les répartitions spectrales d'absorption (émission) normalisées de telle sorte que $\int g_{abs}(\nu)d\nu = 1$. Or, il est aussi possible d'exprimer $g_i(\nu)d\nu$ en fonction des populations par les relations :

$$g_{abs}(\nu)d\nu = \frac{dN_{1\nu}}{dN_1}$$

$$g_{emi}(\nu)d\nu = \frac{dN_{2\nu}}{dN_2}$$

où $N_{i\nu}$ représente le nombre d'atomes pouvant absorber ou émettre un photon dans l'intervalle de fréquence $d\nu$ autour de la fréquence centrale ν_0 . En combinant ces

expressions et en supposant que les largeurs des raies sont identiques, il est possible de réécrire la relation comme :

$$\int \alpha(\nu) d\nu = \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2 \right) \frac{g_2}{g_1} \frac{B_{21} h \nu_0}{c/n}$$

C'est la relation de Fuchtbauer-Ladenburg qui permet de relier l'absorption intégrée avec les coefficients d'Einstein et les populations des niveaux impliqués dans le processus. A partir de cette relation et de la relation de réciprocité, Aull and Jenssen [20] ont dérivé une expression qui permet le calcul de la section efficace d'émission SE à partir du spectre de fluorescence et du temps de vie radiatif de la transition, c'est-à-dire :

$$\sigma_{se} = \frac{\lambda^5 \beta I(\lambda)}{8\pi c n^2 \tau_{rad} \int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (\text{III.3.8})$$

Dans cette expression, $I(\lambda)$, β et τ_{rad} représentent respectivement l'intensité de fluorescence, le rapport de branchement et le temps de vie radiatif de la transition. L'incertitude de cette méthode réside dans la détermination précise du rapport de branchement et du temps de vie radiatif. L'erreur de cette méthode est en général estimée à 25% [21].

3.6 Couplage électron-phonon et transitions non radiatives

La terre rare insérée dans un cristal subit le potentiel électrostatique généré par la présence dans son entourage de ligands chargés. Ce potentiel n'est pas constant en fonction du temps puisque l'ensemble du système est animé de mouvements de vibration. Il existe donc une partie dynamique du champ cristallin. Les conséquences de ce couplage entre électrons de la terre rare et phonons du réseau sont multiples. Par exemple, c'est ce couplage qui est responsable de l'élargissement des raies ainsi que du décalage de Stokes dans les métaux de transitions. Il peut aussi conduire à une limitation de l'efficacité quantique d'émission d'un niveau en introduisant des processus de relaxation non radiatifs. En effet, un ion de terre rare dans un état excité peut se désexciter comme nous l'avons vu de manière radiative par émission de lumière, mais aussi de manière non radiative par émission de phonons. C'est à ce mécanisme que nous allons à présent nous intéresser car il conditionne le choix des matériaux dans cette problématique de laser solide émettant dans l'infrarouge moyen.

3.6.1 Loi du gap

Dans le cas des ions de terres rares, le couplage de l'ion avec son environnement est faible. Le couplage électron-phonon ne déroge pas à cette règle. L'hamiltonien total permettant de décrire l'impureté de terre rare en interaction avec la matrice hôte est :

$$H = H_e + H_l + V_{cr}$$

où H_e , H_l et V_{cr} représentent respectivement les hamiltoniens des électrons optiquement actifs, du cristal et de l'interaction électron-phonon. Ce dernier terme de couplage dépend de la distance entre les ions de terre rare et les ligands. Si l'on suppose que les écarts u vis-à-vis des positions d'équilibre R_0 sont faibles, il est possible d'exprimer le potentiel V_{cr} par un développement de Taylor :

$$V_{cr}(R_0 + u) = V_{cr}(R_0) + \left(\frac{\partial V_{cr}}{\partial r} \right)_{R_0} u + \left(\frac{\partial^2 V_{cr}}{\partial r^2} \right)_{R_0} \frac{u^2}{2}$$

Le premier terme de ce développement correspond à l'effet statique du champ cristallin qui conduit, comme déjà mentionné, à une levée de dégénérescence des sous-niveaux Stark. Les autres termes correspondent à la partie dynamique du champ cristallin et sont responsables, entre autres, des processus de relaxation non radiatifs. Le second terme représente la variation de la position d'équilibre tandis que le troisième terme traduit la variation de la forme de la surface du potentiel (variation des fréquences de vibration entre l'état initial et l'état final). Historiquement, la première théorie de relaxation multiphononique fut basée sur la variation de forme et de position des surfaces d'énergie potentielle de l'état fondamental et de l'état excité. Dans le cadre de cette théorie, les termes de relaxation non radiatifs ont souvent été calculés par une méthode de perturbation au premier ordre ne prenant en compte que la variation de la position d'équilibre. C'est pourquoi on la nomme souvent théorie de relaxation linéaire. En appliquant cette méthode, Miyakawa et Dexter [22] ont dérivé une expression permettant d'estimer les processus de relaxation non radiatifs en se plaçant dans le cadre de l'approximation harmonique et en supposant un seul mode de vibration. Leur théorie aboutit à l'expression désormais bien connue :

$$W_{NR}(T = 0K) = W_0 \cdot \exp \left[-n \left[\ln \left(\frac{n}{S} \right) - 1 \right] \right]$$

Dans cette expression, les termes S , n et W_0 représentent respectivement le paramètre de Huang-Rhys [23], le nombre de phonons impliqués dans le processus de relaxation et un paramètre de couplage dépendant faiblement de S et n . Le facteur de Huang-Rhys est le paramètre primordial de cette expression puisqu'il traduit la force du couplage électron-phonon. Dans le cas des ions de terres rares, le couplage électron-phonon est faible et le paramètre de Huang-Rhys est très inférieur à 1.

Lors de la comparaison de différents matériaux, il est intéressant de faire apparaître dans l'expression de la probabilité de relaxation non radiative la fréquence des phonons du cristal. L'expression de cette probabilité à 0 K prend alors la forme suivante :

$$W_{JJ'}(\Delta E_{JJ'}) = B \cdot \exp(-\beta \Delta E_{JJ'}) \left[1 - \exp \left(\frac{\hbar \omega_{max}}{k_B T} \right) \right]^{-P} \text{ avec}$$

$$P = \frac{\Delta E_{JJ'}}{\hbar \omega_{max}}$$

Dans cette expression, $\Delta E_{JJ'}$ représente l'écart énergétique entre les multiplets (figure III.3.3), $\hbar\omega_{max}$ l'énergie du phonon optique le plus énergétique et P le nombre de phonons émis au cours du processus. B et β sont des paramètres phénoménologiques propres à la matrice cristalline, ajustés sur les données expérimentales. Cette expression indique que la probabilité de transition diminue quand l'écart énergétique $\Delta E_{JJ'}$ entre deux multiplets augmente. On retrouve donc le comportement prédit par la loi phénoménologique appelée loi du gap développée par Riseberg et Moos [24].

$$W_{NR}(\Delta E_{JJ'}) = C.exp(\alpha\Delta E_{JJ'}) \quad (III.3.9)$$

où C et α sont des constantes positives dépendant seulement du réseau hôte. La détermination de ces constantes de couplage se fait de manière expérimentale par comparaison des temps de vie radiatifs τ_{rad} et des temps de vie expérimentaux τ_{exp} puisque :

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{1}{\tau_{exp}} + W_{NR}$$

La présence de relaxations non radiatives se traduit donc par une diminution du temps de vie expérimental. Le tableau III.3.1 permet de comparer les constantes de couplage déterminées par cette approche pour différents matériaux.

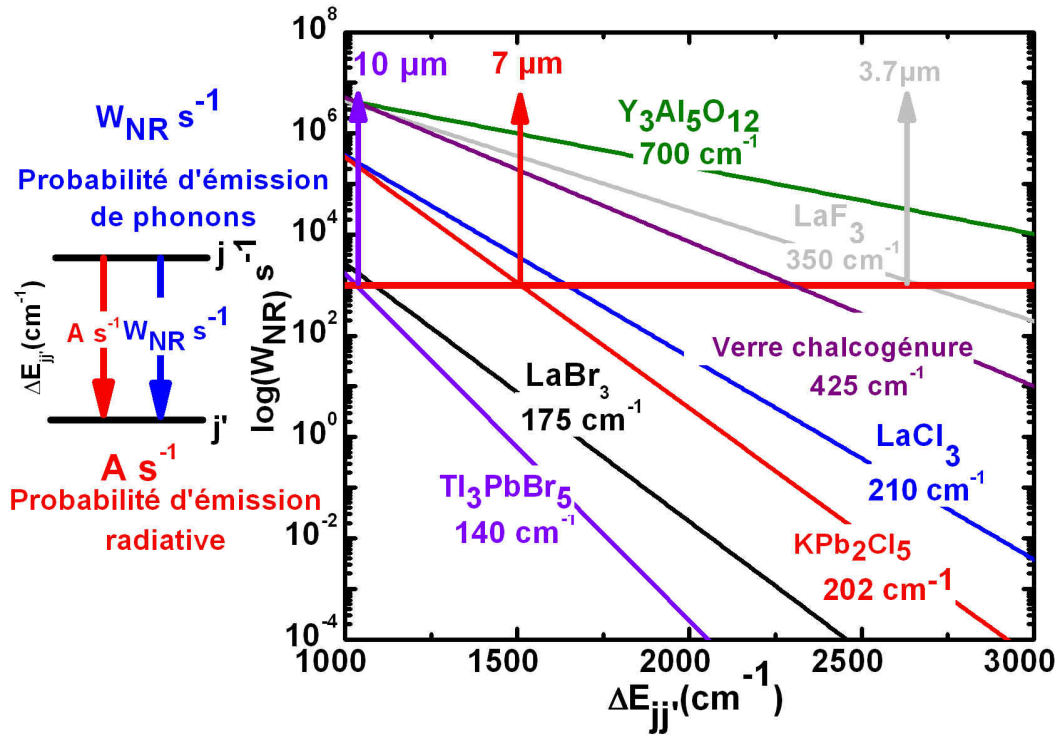


Figure III.3.3 – Variation de la probabilité de désexcitation non radiative W_{NR} en fonction de l'écart énergétique $\Delta E_{JJ'}$ de la transition J vers J'. La ligne horizontale rouge indique la limite au dessus de laquelle il y a extinction de la luminescence.

cristal	hw_{max} cm^{-1}	C 10^7 s^{-1}	α 10^{-3} cm	Référence
LaF ₃	350	6,6	5,6	[4]
LaCl ₃	260	150	13	[4]
LaBr ₃	175	120	19	[4]
KPb ₂ Cl ₅	200	37,2	11,5	[25]
KPb ₂ Br ₅	140	34,7	17	[26]
LiYF ₄	560	0,67	3,6	[4]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	700	2,23	3,5	[4]
Y ₂ O ₃	600	1,2	3,5	[4]
<i>Verre germanate</i>	900	340	4,9	[27]
<i>Verre phosphate</i>	1200	5400	4,7	[27]
<i>Verre Chalgénure</i>	425	37	6,9	[28]
<i>Verre silicaté</i>	1100	1400	4,7	[27]

Tableau III.3.1 – Comparaison des paramètres phénoménologique α et C de différents matériaux amorphes ou monocristallins.

Une fois ces paramètres déterminés, il est possible d'évaluer l'extinction de la fluorescence pour un écart énergétique $\Delta E_{JJ'}$ donné en utilisant la figure III.3.3. Sur cette figure, la variation de la probabilité de désexcitation non radiative est représentée en fonction de la différence d'énergie entre les multiplets. Lorsque cette probabilité est inférieure à environ 10^2 s^{-1} , les processus radiatifs sont prédominants. Si la probabilité est comprise entre 10^2 et 10^4 s^{-1} , il existe une compétition entre les deux modes de désexcitation. Enfin, au dessus de cette limite, les processus non radiatifs l'emportent, ce qui conduit à l'extinction thermique de la luminescence.

Par conséquent, pour éviter l'extinction de la fluorescence des transitions couvrant l'infrarouge moyen ($\Delta E_{JJ'} < 2500 \text{ cm}^{-1}$), il est impératif d'utiliser des matrices hôtes ayant des énergies de phonons faibles, inférieures à 400 cm^{-1} . Ces matrices doivent par ailleurs posséder des propriétés optiques, thermomécaniques (transparence, conductivité thermique, module Young, dilatation thermique) et chimiques (hygroscopicité, insertion possible d'un dopant, faible réactivité de la matrice) adéquates avec la réalisation d'un laser.

De ce point de vue, les cristaux de *chlorures, bromures et sulfures* semblent être de très bons candidats pour la conception de lasers émettant dans l'infrarouge moyen. Si l'on se réfère à la figure III.3.3 la famille des halogénures apparaît certainement la plus prometteuse du point de vue de la gamme de longueurs d'onde accessibles. En effet, les processus non radiatifs ne sont prédominants qu'à $7 \mu\text{m}$ pour les chlorures et $10 \mu\text{m}$ pour les bromures.

3.6.2 Approche de Pukhov et de Malkin

L'approche précédente et la loi du gap, très utilisée, ne permet cependant pas de décrire l'ensemble des observations expérimentales. En effet, il est couramment observé que contrairement à ces théories W_{NR} augmente lorsque le nombre de phonons P impliqués dans le processus de relaxation augmente.

Une théorie non linéaire fut alors développée par Pukhov [29]. Dans cette théorie on considère qu'une relaxation à n phonons est générée par le n^{ieme} terme du développement de Taylor précédent. Dans le cadre de cette théorie non linéaire il est alors possible de déterminer la probabilité de relaxation multiphonons par la relation suivante :

$$W = \sum_{k=2,4,6} W_k = \frac{1}{137(2J+1)(2J'+1)} \sum_{k=2,4,6} E_k \langle f^n \alpha[SL]J | U^{(k)} | f^n \alpha[S'L']J' \rangle$$

où l'on retrouve les éléments de matrice réduits déjà introduits dans le cadre du formalisme de Judd-Ofelt et des paramètres phénoménologique E_k analogue aux Ω_λ ¹. Selon cette théorie, les transitions multiphonons présentent donc les mêmes règles de sélection que les transitions radiatives. Il est alors possible de comprendre pourquoi on observe une luminescence du multiplet 3P_1 de l'ion Pr^{3+} situé seulement 600 cm^{-1} au dessus du multiplet 3P_0 , par exemple, puisque les trois éléments de matrice $\langle ^3P_0 || U^k || ^3P_1 \rangle$ sont nuls [4]. En outre, cette théorie indique que lorsque le nombre de phonons impliqués dans la relaxation augmente, il est nécessaire de prendre en compte la covalence.

Notons enfin que Malkin et son équipe développent actuellement une théorie basée sur une approche perturbative (méthode des fonctions de Green du réseau imparfait) permettant une meilleure modélisation du couplage électron-phonon, notamment dans le cas de dopage hétérovalent. Le formalisme compliqué de cette méthode ne sera pas décrit dans ce manuscrit. Nous renvoyons le lecteur intéressé au chapitre 4 rédigé par Malkin dans le récent ouvrage "Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials" [30]. L'utilisation de ce modèle a déjà permis de montrer que les constantes de couplage augmentent, comme il est observé expérimentalement, avec le nombre de phonons impliqués (au minimum d'un ordre de grandeur par phonon supplémentaire). Cette augmentation compense en partie la forte dépendance vis-à-vis du gap énergétique. Cependant, le caractère de décroissance exponentielle décrit par la loi du Gap est conservée. En outre, ce modèle a été appliqué à différentes matrices halogénures comme $LiYF_4$ et $CsCdBr_3$ [31], [32] et [34]. Les résultats obtenus avec la pérovskite hexagonale $CsCdBr_3$ dopée TR^{3+} apparaissent particulièrement intéressants. En effet, ce système un peu particulier par sa structure unidimensionnelle (en chaînes d'octaèdres partageant une face) favorise la formation de paires du type $TR_{Cd}^\bullet - V_{Cd}'' - TR_{Cd}^\bullet$ [31], [33]. Du point de vue de l'électronneutralité du réseau, il s'agit de la même situation que dans les chlorures KPb_2Cl_5 et Tl_3PbCl_5 et le bromure

¹Nous avons respecté dans le texte la notation initiale des auteurs de la théorie, ce qui explique la différence d'indice. Naturellement, $k = \lambda$.

Ti_3PbBr_5 , matrices cristallines que nous étudions puisque l'on cherche à introduire un ion TR^{3+} dans un réseau constitué d'ions monovalents, K^+ ou Ti^+ et de métaux lourds divalents, Pb^{2+} ou Cd^{2+} . Les calculs de Malkin ont permis de prévoir l'apparition de nouveaux modes de phonons dus à ces défauts avec des fréquences plus élevées que la fréquence maximale de phonon de la matrice pure. En effet, dans CsCdBr_3 pur, le calcul prévoit une valeur $\hbar\omega_{max}$ 179 cm^{-1} proche de la valeur expérimentale $\hbar\omega_{max}$ $175,2 \text{ cm}^{-1}$ (mode optique longitudinal E_{1u} au point Γ de la zone de Brillouin). Dans CsCdBr_3 dopé Pr^{3+} , les dimères formés introduisent un poids spectral significatif et très localisé autour de $197 - 204 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est confirmé expérimentalement par les structures vibroniques des spectres d'excitation de la fluorescence du Pr^{3+} . Le phénomène s'avère qualitativement identique pour les ions Pr^{3+} , Yb^{3+} et Tm^{3+} ; il est par conséquent probable que dans le cas des autres TR^{3+} , les conclusions ne soient pas très différentes. Cette étude semble donc indiquer que les relaxations multiphonons sont, toutes choses égales par ailleurs, plus probables dans le cas où la substitution "TR-M" est hétérovalente que dans le cas où celle-ci est homovalente. De plus, la densité d'états phononiques, aux fréquences de vibration supérieures à celles observées dans les composés purs est comparable à celle des modes de vibration des matrices non dopées. L'utilisation de la valeur de $\hbar\omega_{max}$ du composé pur dans la loi du gap aboutit donc à une sous-estimation des processus non radiatifs. Au vu de ces premiers résultats, il semble donc préférable de rechercher des matrices présentant de basses énergies de phonons, qui permettent un dopage homovalent. Dans la famille des chlorures ou des bromures, les seules matrices à notre connaissance satisfaisant cette condition sont extrêmement hygroscopiques. Nous n'avons donc pas poursuivi dans cette voie d'autant plus que cette augmentation locale des fréquences de vibration n'est pas limitante pour une émission laser autour de $5 \mu\text{m}$. Par contre, si l'on souhaite se rapprocher de la bande III, il faudra impérativement en tenir compte.

Enfin, notons que cette théorie doit encore être améliorée puisqu'elle aboutit à une sous-estimation importante de la relaxation non radiative [34].

4 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons rappelé dans un premier temps, les propriétés électroniques fondamentales des ions de terres trivalents. Nous avons ainsi pu voir que la structure électronique de ces ions est faiblement affecté par l'environnement cristallin, et peut conduire à des émissions lasers allant du visible à l'infrarouge moyen.

Nous avons ensuite décrit les différents techniques et méthodes d'analyses des propriétés spectroscopiques de ces ions. Nous avons ainsi pu voir que chacune des méthodes utilisées reposent sur des approximations qui ne sont pas toujours parfaitement vérifiées. Enfin, nous avons essayé d'estimer l'erreur systématique de ce type de méthodes. Ces erreurs sont relativement importante, de l'ordre de 10% à 20%. Il est donc primordiale de comparer entre elles les valeurs obtenues par ces différentes méthodes.

Bibliographie

- [1] F. Auzel " Propriétés optiques des terres rares " Technique de l'ingénieur E (1980)
- [2] A.J. Freeman et R.E. Watson, "Theoretical Investigation of some magnetic and spectroscopic properties of Rare Earth Ions" Phys. Rev. 127 (1962) p 2058
- [3] G.H. Dieke, "Spectra and Energy levels of Rare Earth ions in Crystals" Interscience, Wiley and Son, New York (1968)
- [4] A. A. Kaminskii "Crystalline Lasers" CRC press (2000)
- [5] C.A. Morrison and R.P. Leavitt "Crystal Field Analysis of triply ionised rare earth ions in lanthanum trifluoride", J. Chem. Phys. 71 (6) (1979) p 2366
- [6] R.M Sternheimer "Quadrupole shielding and Antishielding factor for several atomic ground states" Phys Rev A 6 (1972) p 1 702
- [7] R. Moncorgé "Current topics in Rare-Earth solid state laser" chapitre 6 du livre " Spectroscopic properties of rare earths in optical materials" Springer (2005)
- [8] B.R. Judd "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions", Phys. Rev. 127 (1962) p 750
- [9] G.S. Ofelt "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions", J. Chem. Phys. 37 (1962) p 511
- [10] F. Auzel "f-f oscillator strengths, hypersensitivity, branching ratios and quantum efficiencies discussed in the light of forgotten results" J. of Alloys and Comp. 380 (2004) p 9
- [11] J.D. Axe "Radiative transition probabilities within $4f^n$ configuration : The Fluorescence spectrum of europium ethylsulfate, J. Chem. Phys. 39 (1963) p 1154
- [12] C.W. Nielson et G.F. Koster "Spectroscopic coefficient for the p^n , d^n and f^n configurations" M.I.T press (1963)
- [13] M.J. Weber "Probability for radiative and non radiative decay of Er^{3+} in LaF_3 " Phys Rev 157 (1967) p 262
- [14] P Goldner "Accuracy of the Judd-Ofelt theory", Mol. Phys. 101 (2003) p903
- [15] R.D. Peacock "The intensity of lanthanide $J \leftrightarrow J$ transitions" Structure and Bonding 22 (1975) p 83
- [16] C. Li "Spectroscopie, dynamique de fluorescence et potentialité laser des cristaux $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Er}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Yb}^{3+}$ et $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}^{3+}$ " Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (1992)
- [17] J.A. Medeiros Neto, D. Hewak, H.Tate "Application of a modified Judd-Ofelt theory to praseodymium fluoride glasses" J. Non-Cryst. Sol. 183 (1995) p 201

- [18] S. R. Quimby, W. J. Miniscalco "Modified Judd-Ofelt technique and application to optical transition in Pr^{3+} doped Glass" J. Appl. Phys. 75 (1994) p 613
- [19] Ph. Goldner, F. Auzel "Application of standard and modified Judd-Ofelt theories to a praseodymium-doped fluorozirconate glass" J. Appl. Phys. 79 (1996IV) p 7972
- [20] B.F. Aull et H.P. Jensen " Vibronic Interactions in Nd :YAG resulting in nonreciprocity of absorption and stimulated emission cross section" IEEE, J. Quant. Electr. 18 (1982) p 925
- [21] S. A. Payne, L. L. Chase, L.K. Smith , W.L. Kway, W.F. Krupke "Infrared cross section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} and Ho^{3+} ", IEEE J. Quant. Electr. 28 (1992) p 2019.
- [22] T. Miyakawa et D.L. Dexter " Phonon sidebands, Multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between, ions in solids" Phys. Rev. B1 (1970) p 70
- [23] Huang et Rhys " Theory of light absorption and non radiative transition in F center" Proc. Roy. Soc. A204, p 406
- [24] L.A. Riseberg, H.W. Moos " Multiphonon Orbit lattice of excited states Rare earth ions in crystals" Phys. Rev. 174 (2) (1968) p 429
- [25] N.C. Nostrand, R. H. Page, S.A. Payne, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev "Optical properties of Dy^{3+} -and Nd^{3+} doped KPb_2Cl_5 ", J. Opt. Soc. Am. B 18 (2003) p 264
- [26] K. Rademacker, W.F. Krupke, R.H. Page, S. Payne, K. Petermann, G. Huber, A.P. Yelisseyev, L.I. Isaenko, U.N. Roy, A. Burger, K.C. Mandal, K. Nitsch "Optical properties of Nd^{3+} and Tb^{3+} doped KPb_2Br_5 and RbPb_2Br_5 with low non radiative decay" J. Opt. Soc. Am. B 21 (2004) p 2117
- [27] J.M.F. VanDijk, M.F. Schuurmans "On the nonradiative and radiative decay-rates and a modified exponential energy gap law for 4f-4f transitions in rare earth ions" J. Chem. Phys. 78 (9) (1983) p 5317
- [28] V.G. Truong "Thullium spectroscopy in sulphide glasses for optical amplifier application" Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (2004)
- [29] K.K. Pukhov et V. P. Sakun "Theory of nonradiative multiphonon transitions in impurity centers with extremely weak electron-phonon coupling", Phys. Stat. Sol. b, 95 (1979) p 391
- [30] B.Z. Malkin "Ion-phonon Interactions" chapitre 4 du livre " Spectroscopic properties of rare earths in optical materials" Springer (2005)
- [31] M.N Popova, E.P. Chukalina et al." High Resolution absorption spectra, crystal field levels, and relaxation processes in $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ ", Phys. Rev. B 63 (2001) p 075 103
- [32] M.N Popova, E.P. Chukalina et al." Experimental and theoretical study of the crystal field levels and hyperfine and electron phonon interactions in $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ ", Phys. Rev. B 61 (2000) p 7421
- [33] V. Mehta et D. Gourier "Ytterbium-ion pairs in Yb-CsCdBr_3 , ion-ion interaction and the electronic ground state investigated by electronic paramagnetic resonance spectroscopy" Journal de Physique 13 2001 p 4567

- [34] B.Z. Malkin , K.K. Phukhov "Theoretical studies of nonradiative 4f-4f multiphonon transition in dielectric crystals containing rare earth ions", J. of Mol. Struct. 838 p 170

Chapitre IV

Propriétés spectroscopiques des
cristaux de KPb_2Cl_5 et Tl_3PbBr_5
dopés Er^{3+}

Table des matières

Introduction	185
1 Spectroscopie d'absorption et analyse de Judd-Ofelt	186
2 Spectres d'émission et dynamiques de fluorescence	195
2.1 Dispositif d'émission et résultats expérimentaux	195
2.1.1 Dispositif d'enregistrement et temps de vie mesurés	197
2.2 Sites d'insertion et niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+}	199
2.2.1 Nature du site d'insertion de la terre rare dans la matrice KPb_2Cl_5	199
2.2.2 Spectroscopie basse température de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$	201
2.2.3 Calculs et paramètres de champ cristallin pour $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$	202
2.3 Nature du site d'insertion de la terre rare dans la matrice Tl_3PbBr_5 .	205
2.3.1 Spectres de fluorescence basse température de $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Er}^{3+}$	206
2.3.2 Calculs et paramètres de champ cristallin pour $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Er}^{3+}$	207
3 Conclusion	208

Table des figures

1	Schéma des niveaux d'énergie du système laser basé sur Er^{3+}	185
IV.1.1	Spectre d'absorption en lumière non polarisé de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Er}^{3+}$	186
IV.1.2	Section efficace d'absorption autour de 800 nm des cristaux $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Er}^{3+}$ et Tl_3PbBr_5	187
IV.1.3	Rapports entre intensités de transition calculées (S^{cal}) et intensités ex- périmentales (S^{exp}).	189
IV.1.4	Paramètres spectroscopiques déduits de l'analyse de Judd-Ofelt	191
IV.1.5	Paramètres spectroscopiques déduits de l'analyse de Judd-Ofelt	192
IV.1.6	Évolution des rapports de branchement des différentes transitions provenant du multiplet $^4\text{I}_{9/2}$ en fonction des paramètres de Judd-Ofelt.	195
IV.2.1	Dispositif permettant de travailler sous atmosphère d'Argon ou d'Azote. . .	196
IV.2.2	Sections efficaces d'émission des transitions $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ de l'ion Er^{3+} dans KPb_2Cl_5 et Tl_3PbBr_5	197
IV.2.3	Polyèdres de coordination de Pb^{2+} et de K^+ dans le cristal KPb_2Cl_5 . .	200
IV.2.4	Schéma de principe du dispositif de transmission	202
IV.2.5	Spectre de transmission de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Er}^{3+}$ enregistré à différentes tempéra- tures.	203
IV.2.6	Spectres de fluorescence (courbes hautes) et d'excitation (courbes basses) de la fluorescence basse température de $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5 : \text{Er}^{3+}$	206

Introduction

Dans la première partie de ce manuscrit, nous avons présenté les différents dispositifs laser ayant déjà fonctionné dans l'infrarouge moyen. Parmi ces dispositifs, le laser Er^{3+} pompé par diode (figure 1) semble particulièrement intéressant, notamment pour des applications embarquées. Nous avons donc décidé d'étudier les matrices KPb_2Cl_5 , Tl_3PbBr_5 dopées par l'ion Er^{3+} . Nous présenterons dans un premier temps les propriétés spectroscopiques de base de ces matériaux.

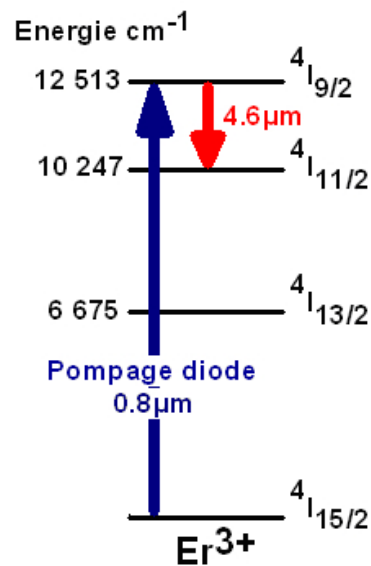


Figure 1 – Schéma des niveaux d'énergie du système laser basé sur Er^{3+} .

1 Spectroscopie d'absorption et analyse de Judd-Ofelt

Les spectres d'absorption de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ ont été enregistrés à partir de différents échantillons non orientés. Une fois ces spectres obtenus, il est nécessaire de soustraire les réflexions de Fresnel ainsi que les termes de diffusion. La concentration en ions Er^{3+} étant connue, il est alors possible de calibrer les spectres d'absorption en sections efficaces. Un de ces spectres est présenté figure IV.1.1. Les valeurs des sections efficaces obtenues sont en bon accord avec les travaux antérieurs de Jenkins [1] et Tkachuck [2], les différences observées étant comprises dans la barre d'erreur de la mesure.

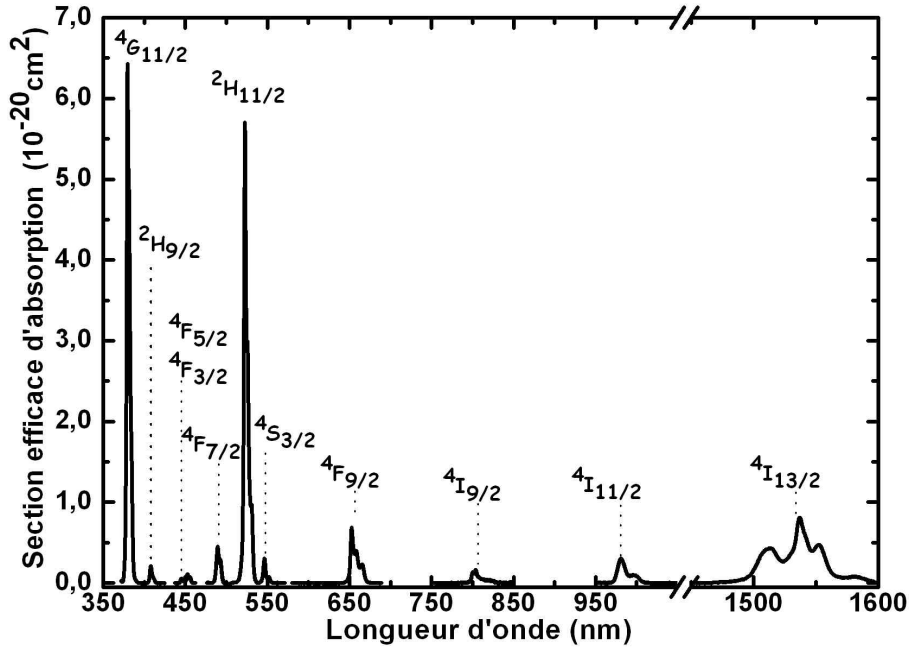


Figure IV.1.1 – Spectre d'absorption en lumière non polarisée de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$.

Les sections efficaces d'absorption ainsi obtenues sont importantes comparées à celles observées généralement dans les verres et les oxydes ou fluorures monocristallins. A titre d'exemple, nous avons reporté figure IV.1.2 le détail de la bande d'absorption associée à la transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ autour de 800 nm, c'est-à-dire, celle qui sera exploitée en fait pour le pompage par diode. Nous avons représenté sur cette même figure la bande d'absorption $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ obtenue dans le cas de $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Er}^{3+}$. Dans le cas du bromure, cependant, la section efficace d'absorption a été déterminée à partir du spectre de fluorescence associé et correspondant à la transition inverse

$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ en appliquant successivement la relation de Fuchtbauer-Ladenbourg puis la méthode de Réciprocité. Cette démarche a été nécessaire en raison de la faible concentration en ions Er^{3+} dans ce matériau ($\approx 2,5 \cdot 10^{18} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-3}$), celle-ci ne permettant pas l'obtention d'un spectre d'absorption suffisamment précis.

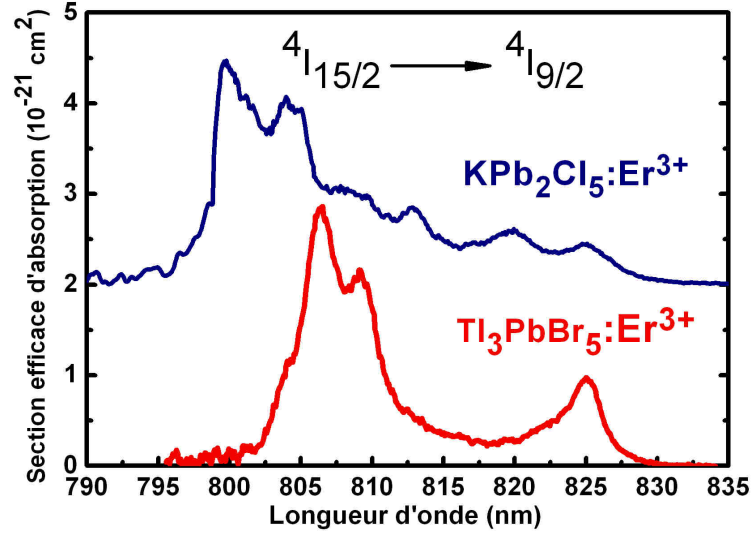


Figure IV.1.2 – Section efficace d'absorption autour de 800 nm des cristaux $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ et Tl_3PbBr_5 .

Quoique décalées, les deux bandes d'absorption obtenues dans le chlorure et le bromure se présentent toutes deux sous la forme de bandes larges de sections efficaces très semblables, ce qui est intéressant pour le pompage par diode. Le décalage vers les grandes longueurs d'onde observé avec le bromure (pic d'absorption se déplaçant de 800 à 806 nm lorsqu'on passe de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ à Tl_3PbBr_5) est attribué à un champ cristallin plus faible dans le bromure que dans le chlorure ("red shift" [3]).

Dans les deux cas cependant, la valeur de la section efficace au pic d'absorption reste modeste. Pour contourner cette limitation, nous avons envisagé un pompage par up-conversion vers $1,55 \mu\text{m}$. Un tel pompage permettrait de mettre à profit l'importante section efficace d'absorption de la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ($\approx 1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$) et réduirait le défaut quantique (différence entre les énergies des photons émis et absorbés). Cependant, comme nous le verrons plus loin, si cette solution s'est avérée intéressante dans les fluorures elle n'est pas applicable dans ces chlorures et bromures.

A partir des mesures d'absorption de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$, il a été possible de réaliser l'analyse de Judd-Ofelt. La reprise d'une telle étude a été motivée par l'existence de divergences importantes entre les temps de vie radiatifs et les paramètres Ω_λ obtenus dans la littérature [1], [2] (voir tableau IV.1.2), les études en question étant pourtant réalisées toutes deux à partir de forces d'oscillateurs. Pour reprendre l'analyse à partir de spectres d'absorption obtenus en lumière non polarisée, bien qu'il s'agisse de cristaux biaxes donc anisotropes, nous avons appliqué une méthode [4] consistant à enregistrer des spectres dans trois directions orthogonales quelconques et à moyenner

les valeurs obtenues. Cette méthode aboutit à un écart type (RMS) équivalent voire plus faible que celui obtenu à l'aide de mesures faites en lumière polarisée et effectuées avec des cristaux orientés [4].

Nous avons donc réalisé ces mesures avec un cube de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ de dimension $3,55 \times 2,44 \times 2,14$ mm découpé et poli à l'Atelier d'Optique Cristalline de Paris¹ par Mme. Jacquet. Des mesures ICP-AES ont permis d'estimer la concentration en Er^{3+} de cet échantillon à $5,72 \cdot 10^{19}$ ions·cm⁻³.

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode de Judd-Ofelt "normalisée" et en prenant les 11 premiers multiplets de l'ion Er^{3+} . Lors des premiers ajustements, les multiplets $^4\text{F}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{5/2}$ ont été traités simultanément, ceci en raison de chevauchement importants des absorptions correspondantes [5]. Les écarts types alors obtenus étaient relativement importants, principalement en raison d'une surestimation expérimentale de la transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$. Cette surestimation provient dans ce cas d'un chevauchement avec la transition intense $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$, lequel ne permet pas de séparer correctement les deux transitions. Nous avons donc décidé de traiter également les multiplets $^4\text{S}_{3/2}$ et $^2\text{H}_{11/2}$ de manière simultanée. Les écarts types alors obtenus ont été grandement améliorés, de l'ordre de grandeur attendu pour l'ion Er^{3+} [6]. L'ensemble de ces résultats est reporté dans les tableaux suivants.

Transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$	Numéro de Transition	λ nm	$n_{\text{moy}}(\lambda)$	$(S_{JJ'}^{DE})^{\text{Exp}}$ 10^{-20} cm^2	$(S_{JJ'}^{DE})^{\text{Cal}}$ 10^{-20} cm^2
$^4\text{I}_{13/2}$	1	1532	1,94	1,0169*	0,959
$^4\text{I}_{11/2}$	2	988	1,96	0,425	0,370
$^4\text{I}_{9/2}$	3	811	1,97	0,284	0,266
$^4\text{F}_{9/2}$	4	658	1,99	0,987	1,129
$(^4\text{S}_{3/2}, ^2\text{H}_{11/2})$	5,6	525	2,01	6,008	6,455
$^4\text{F}_{7/2}$	7	491	2,04	0,538	0,515
$(^4\text{F}_{5/2}, ^4\text{F}_{3/2})$	8	451	2,07	0,122	0,147
$^2\text{G}(H)_{9/2}$	9	408	2,10	0,188	0,125
$^4\text{G}_{11/2}$	10	380	2,14	7,637	8,205

Tableau IV.1.1 – Données utilisées dans le calcul de Judd-Ofelt. * indique que la composante dipolaire magnétique a été soustraite du spectre expérimental.

Il est possible de visualiser graphiquement la qualité de l'ajustement en traçant le rapport entre les forces de transition calculées et expérimentales (figure IV.1.3). Cette figure souligne l'intérêt de la méthode normalisée qui réalise l'ajustement avec le même poids sur toutes les transitions. On observe une erreur moyenne située aux alentours de 10 % avec un maximum pour la transition 9 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$ aux alentours de 30 %.

Une fois les paramètres Ω_λ calculés, il est possible de déterminer les rapports de branchement, les probabilités d'émission ainsi que les temps de vie radiatifs des

¹INP : Institut de Nanosciences de Paris

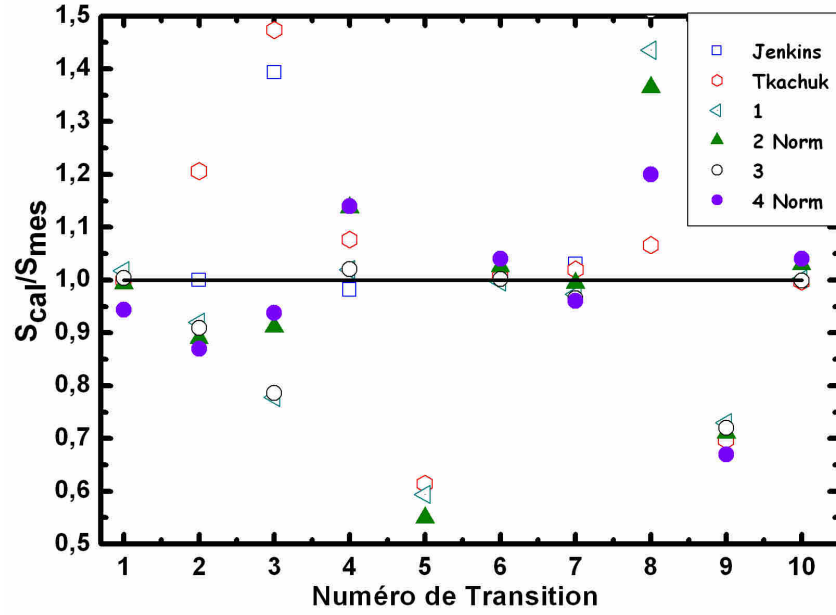


Figure IV.1.3 – Rapports entre intensités de transition calculées (S^{cal}) et intensités expérimentales (S^{exp}) pour différentes transitions de l'ion Er^{3+} obtenus pour différents paramètres de Judd-Ofelt.

transitions. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants (figure IV.1.4 et IV.1.5).

	Transition utilisée pour l'ajustement	Ω_2 10^{-20} cm^{-2}	Ω_4 10^{-20} cm^{-2}	Ω_6 10^{-20} cm^{-2}	RMS ou RMS_{Norm}
Jenkins*[1]	$^4I_{13/2}, ^4I_{11/2}, ^4I_{9/2}$ $^4F_{9/2}$ et $^4F_{7/2}$	0,385	1,099	0,898	$9,48 \cdot 10^{-8}$
Tkachuk*[2]	14 premières	8,730	1,870	0,780	$4,2 \cdot 10^{-7}$
1	11 premières ($^4F_{3/2}, ^4F_{5/2}$)	7,460	1,390	0,507	$0,05 \cdot 10^{-20}$
2 Norm	11 premières ($^4F_{3/2}, ^4F_{5/2}$)	7,562	1,632	0,468	9,963
3	11 premières ($^4F_{3/2}, ^4F_{5/2}$) ($^4S_{3/2}, ^2H_{11/2}$)	7,460	1,390	0,507	$0,05 \cdot 10^{-20}$
4 Norm	11 premières ($^4F_{3/2}, ^4F_{5/2}$) ($^4S_{3/2}, ^2H_{11/2}$)	7,630	1,680	0,426	7,473

Tableau IV.1.2 – Paramètres obtenus à l'aide du formalisme de Judd-Ofelt. L'astérisque* indiquant que l'ajustement a été réalisé à partir de forces de d'oscillateur. Les ajustements 1 et 2 ont été réalisés en traitant de manière simultanée les transitions $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ et $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$. Les ajustements 3 et 4 ont été réalisés en traitant de manière simultanée les transitions $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ et $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ et les transitions $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ et $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$. Enfin, la notation Norm souligne que l'ajustement a été réalisé par la méthode "normalisée".

Transition $2S+1L_J \rightarrow 2S'+1L_{J'}$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$A_{JJ'}^{DE}$	$A_{JJ'}^{DM}$	$\beta_{JJ'}^{Rad}^*$	τ_j^{Rad} (μs)
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1533	109.8	80.9	1	5244
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	988	182.1	0	0.806	4426
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	2700	24.54	19.3	0.194	
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	811	288.7	0	0.874	3029
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	1700	37.7	0	0.114	
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	4600	1.2	2.5	0.012	
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	658	2295	0	0.900	392
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	1141	146	0	0.057	
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	2000	76.9	12.4	0.035	
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	3500	12.77	5.6	0.008	
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	541	868.5	0	0.6513	749
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	842	359.3	0	0.269	
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	1215	32.5	0	0.024	
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	1665	72.7	0	0.054	
$\rightarrow ^4F_{9/2}$	3215	0.42	0	0.002	
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	521	20522	0	0.955	46
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	787	302.5	131.3	0.020	
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	1106	179.6	17.0	0.009	
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	1492	244.8	1.3	0.011	
$\rightarrow ^4F_{9/2}$	2564	84.8	0.3	0.004	
$\rightarrow ^4S_{3/2}$	11111	0.1	0	0.001	

Figure IV.1.4 – Paramètres spectroscopiques déduits de l'analyse de Judd-Ofelt.

Transition $^{28+1}L_J \rightarrow ^{28'+1}L_{J'}$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$A_{JJ'}^{DE}$	$A_{JJ'}^{DM}$	$\beta_{JJ'}^{Rad}$	τ_j^{Rad}
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	487	3153.9	0	0.649	206
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	724	1077.5	0	0.222	
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	986	406.1	0	0.084	
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	1282	157.8	21.5	0.037	
$\rightarrow ^4F_{9/2}$	2000	15.7	22.2	0.008	
$\rightarrow ^4S_{3/2}$	5000	0.06	0	ε	
$\rightarrow ^2H_{11/2}$	9090	1.1	0	ε	
$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	455	972.2	0	0.308	316
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	649	1574.2	0	0.498	
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	844	266.1	0	0.084	
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	1031	160.9	0	0.051	
$\rightarrow ^4F_{9/2}$	1461	173.7	0	0.055	
$\rightarrow ^4S_{3/2}$	2777	3.11	1.0	0.001	
$\rightarrow ^2H_{11/2}$	3571	3.73	0	0.001	
$\rightarrow ^4F_{3/2}$	6060	3.08	1.61	0.001	
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	448	870.7	0	0.341	381
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	632	83.9	0	0.033	
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	819	953.9	0	0.374	
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	994	604.2	0	0.237	
$\rightarrow ^4F_{9/2}$	1398	16.9	0	0.007	
$\rightarrow ^4S_{3/2}$	2513	17.7	10.1	0.007	
$\rightarrow ^2H_{11/2}$	3175	0.1	0	ε	
$\rightarrow ^4F_{7/2}$	5000	1.38	0	ε	
$\rightarrow ^4F_{5/2}$	28571	ε	ε	ε	
$^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	409	3494.1	0	0.441	126
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	559	3143.4	0	0.397	
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	699	868.5	71	0.118	
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	823	129.2	1.9	0.016	
$\rightarrow ^4F_{9/2}$	1081	50.6	86.9	0.017	
$\rightarrow ^4S_{3/2}$	1652	0.6	0	ε	
$\rightarrow ^2H_{11/2}$	1905	47.8	1.9	0.006	
$\rightarrow ^4F_{7/2}$	2349	35.9	0	0.005	
$\rightarrow ^4F_{5/2}$	4081	1.19	0	ε	
$\rightarrow ^4F_{3/2}$	4762	0.2	0	ε	

Figure IV.1.5 – Paramètres spectroscopiques déduits de l'analyse de Judd-Ofelt. * indique que les rapports de branchement ont été arrondis.

Les probabilités d'émission obtenues dans le cas de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ apparaissent plus élevées que celles obtenues pour des matrices laser plus traditionnelles comme le YAG : Er^{3+} [5] ou le $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ [7]. L'origine de ces différences provient d'une part, de la différence d'indice de réfraction plus élevée dans KPb_2Cl_5 et d'autre part, de la plus basse position en énergie des premières configurations électroniques excitées [8], lesquelles autorisent des mélanges de configurations, donc des intensités de transition plus élevées.

Par ailleurs, ce calcul nous renseigne sur la transition infrarouge $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ centrée autour $4,6 \mu\text{m}$. Cette transition se caractérise par une probabilité d'émission relativement faible et un rapport de branchement de l'ordre du pourcent², ce qui est ennuyeux lorsqu'on veut précisément utiliser cette transition pour obtenir un effet laser. Nous avons alors tenté de comprendre les différents facteurs affectant en particulier le rapport de branchement. Il est alors très vite apparu que les rapports de branchement $\beta_{JJ'}$ des transitions entre niveaux J et J' pouvant aboutir à un système laser émettant dans le moyen infrarouge restaient toujours assez faibles. En effet, le rapport de branchement, tel qu'il apparaît dans le formalisme de Judd-Ofelt, est donné par l'expression :

$$\beta_{JJ'} = \frac{\frac{1}{\bar{\lambda}^3} \sum_{i=2,4,6} \Omega_i \langle J | U^i | J' \rangle^2}{\sum_{\bar{\lambda}} \frac{1}{\bar{\lambda}^3} \sum_{i=2,4,6} \Omega_i \langle J | U^i | J' \rangle^2}$$

D'après cette équation trois paramètres peuvent intervenir dans la valeur des rapports de branchement :

- Les éléments de matrice réduits ;
- Les paramètres de Judd-Ofelt ;
- L'énergie du niveau émetteur de la transition (intervenant via $\bar{\lambda}$).

Un examen approfondi des valeurs tabulées des éléments de matrice [9] a révélé qu'ils ne peuvent être invoqués pour expliquer les faibles valeurs des $\beta_{JJ'}$ ($\lambda < 3,5 \mu\text{m}$).

Les paramètres de Judd-Ofelt peuvent varier quant à eux très fortement d'une matrice cristalline à une autre (notamment Ω_2) [10]. Le choix de la matrice peut alors permettre de favoriser une transition. Cependant, les variations observées ne permettent pas d'expliquer de si faibles rapports de branchement. Le facteur primordial apparaît donc être l'énergie du niveau émetteur. En effet, la différence de longueurs d'onde des transitions issues du multiplet émetteur apparaît dans l'expression via le terme $1/\bar{\lambda}^3$. Cette dépendance vis-à-vis de la longueur d'onde d'émission indique que le système a tendance à favoriser les transitions vers les multiplets de plus basse énergie.

Illustrons ces différents points pour la transition à $4,6 \mu\text{m}$ de l'ion Er^{3+} . Pour ce système il existe 3 chemins de relaxation radiative (on néglige les autres chemins non radiatifs) vers les multiplets $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{15/2}$ respectivement à $4,6$, $1,73$ et $0,808 \mu\text{m}$. Le rapport de branchement de la transition $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ s'écrit alors :

²Notre valeur est intermédiaire vis-à-vis de celle de Tkachuk et Jenkins, où ce rapport de branchement est estimé respectivement à $0,002$ et à $0,013$.

$$\beta = \frac{\frac{1}{4600} \sum_i \Omega_i \langle 9/2 | U^i | 11/2 \rangle^2}{\frac{1}{4600} [\sum_i \Omega_i \langle 9/2 | U^i | 11/2 \rangle^2 + 19 \sum_i \Omega_i \langle 9/2 | U^i | 13/2 \rangle^2 + 184 \sum_i \Omega_i \langle 9/2 | U^i | 15/2 \rangle^2]}$$

Au vue de cette équation, il apparaît alors évident qu'il faut favoriser la recherche de systèmes laser, basés sur des multiplets émetteurs d'énergies relativement basses, comme dans le cas du niveau 3F_3 de l'ion Pr^{3+} (que nous étudierons dans la suite de ce mémoire) où du niveau $(^6H_{11/2} + ^6F_{11/2})$ de l'ion Dy^{3+} . En effet, ces systèmes, qui présentent de plus faibles défauts quantiques, se caractériseront (sans aucune information sur les éléments de matrice) par des transitions dans l'infrarouge moyen ayant des rapports de branchement plus élevés. Cependant, d'autres paramètres doivent être pris en compte car ils interviennent dans le fonctionnement d'un système laser, en particulier lors de évaluation des pertes optiques. Il s'agit par exemple de phénomènes de réabsorption à la longueur d'onde laser ou de pertes d'énergie provoquées par des transferts d'énergie.

Un autre intérêt de la méthode de Judd-Ofelt est de pouvoir orienter la recherche de nouveaux matériaux. En effet, il est possible de tracer la variation des différents rapports de branchement en fonction, par exemple, des rapport Ω_2/Ω_6 et Ω_4/Ω_6 (voir figure IV.1.6).

Pour privilégier l'émission infrarouge $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, il semble donc nécessaire de favoriser des matériaux présentant des paramètres Ω_2 importants. Il faut donc rechercher des matériaux plutôt covalent car ils sont connus pour avoir des valeurs élevées de Ω_2 . Sans qu'on puisse établir de règle générale, il semble donc, de ce point de vue, que les chlorures et les bromures soient plus favorables que les fluorures et les oxydes.

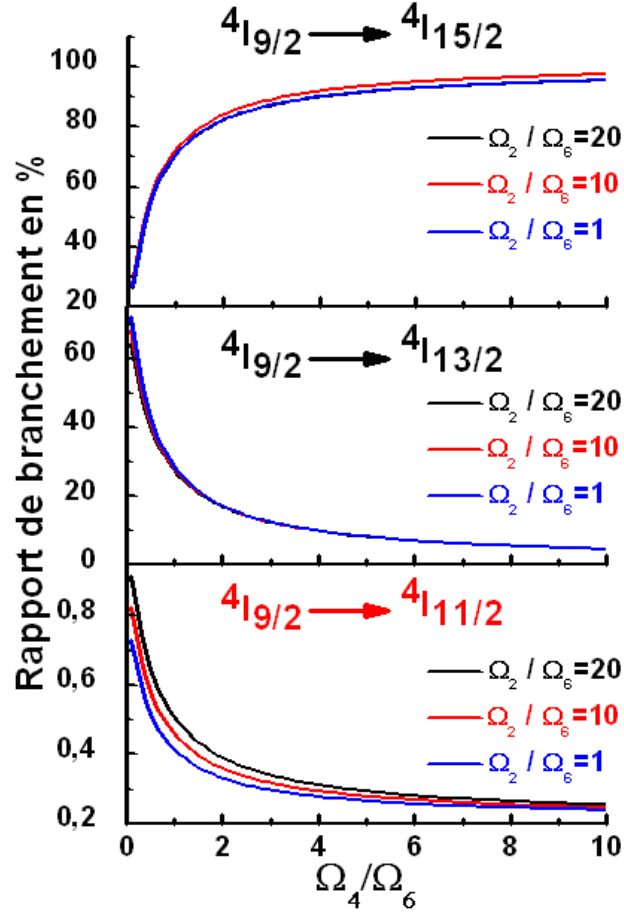


Figure IV.1.6 – Évolution des rapports de branchement des différentes transitions provenant du multiplet $^4I_{9/2}$ en fonction des paramètres de Judd-Ofelt.

2 Spectres d'émission et dynamiques de fluorescence

2.1 Dispositif d'émission et résultats expérimentaux

Plusieurs dispositifs expérimentaux ont été utilisés pour l'enregistrement des spectres de photoluminescence. Dans tous les cas, le principe de la mesure est le même : un faisceau laser (continu ou impulsionnel) est focalisé sur l'échantillon et, si la longueur d'onde excitatrice est résonnante avec une transition d'absorption des

ions actifs, une partie du rayonnement est absorbé faisant passer une fraction de ces ions dans un état excité. La luminescence émise lors de leur désexcitation est alors récoltée par une lentille puis focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur couplé à un détecteur. Notons toutefois que la détermination précise des sections efficaces d'émission des transitions infrarouge nécessite souvent de travailler sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Nous avons préféré utiliser la deuxième solution, plus simple à mettre en oeuvre expérimentalement, en utilisant le montage présenté figure IV.2.1.

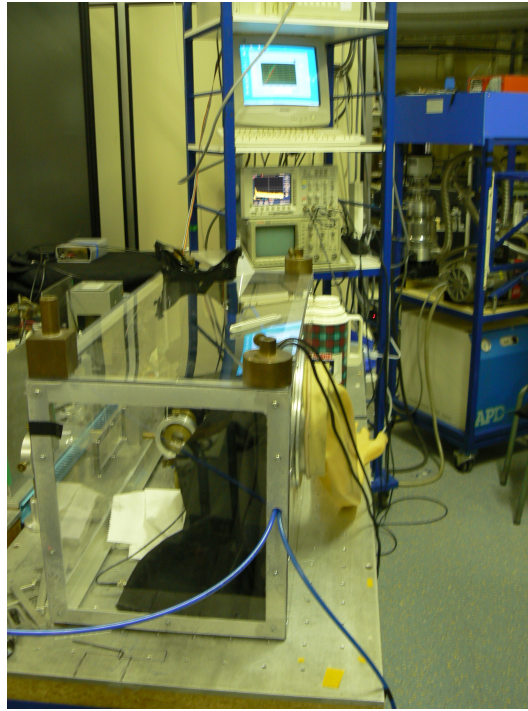


Figure IV.2.1 – Dispositif permettant de travailler sous atmosphère d'Argon ou d'Azote.

Les spectres de fluorescence infrarouge ($\lambda_{fluor} > 2,5 \mu\text{m}$) des matrices $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ et $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Er}^{3+}$ sont présentés figure IV.2.2. Les sections efficaces d'émission des transitions centrées autour de $2,8$ et $4,6 \mu\text{m}$ ont été déterminées à l'aide de la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg. On constate que les sections efficaces d'émission autour de la longueur d'onde laser qui nous intéresse, $\approx 2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$, sont aussi grandes dans $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Er}^{3+}$ que dans KPb_2Cl_5 , ce qui laisse augurer des comportements laser semblables. En outre, les deux transitions infrarouge en question se présentent sous la forme de bandes larges peu structurées. L'origine de cette largeur peut être expliquée par la présence d'un certain désordre autour de la terre rare. En effet, le maintien de l'électro-neutralité nécessite la création de lacunes anioniques. Or, comme le polyèdre de coordination du Pb^{2+} présente une symétrie très basse, il est possible d'imaginer différents arrangements de lacunes aboutissant à un léger désordre. Par ailleurs, il est important de noter en vue de l'application souhaitée que ces émissions dépendent peu de l'état de polarisation, cette observation ayant été récemment confirmé par N.J Condon [11] dans le cas de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$.

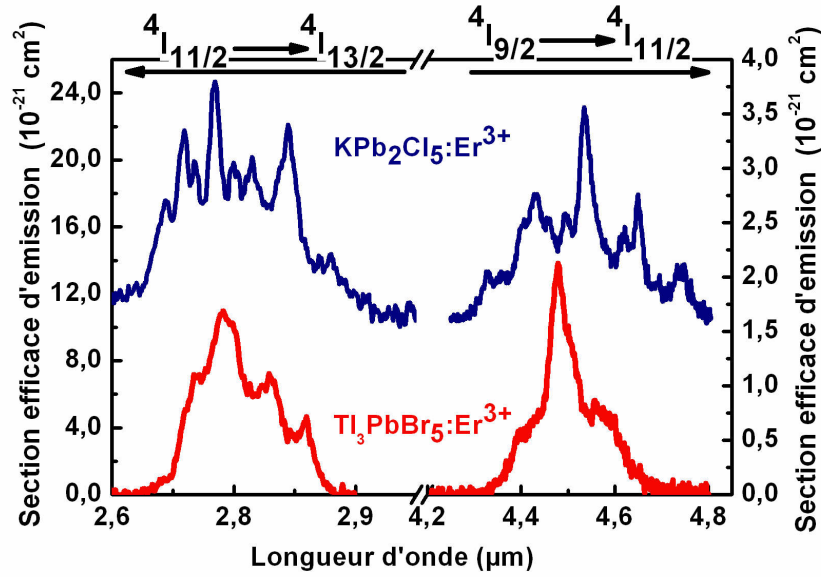


Figure IV.2.2 – Sections efficaces d'émission des transitions $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ et $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ de l'ion Er^{3+} dans KPb_2Cl_5 et Tl_3PbBr_5 .

2.1.1 Dispositif d'enregistrement et temps de vie mesurés

Dispositif expérimental

Les déclins de fluorescence sont enregistrés en excitant les échantillons à l'aide d'un oscillateur paramétrique optique (OPO GWU modèle C-355) large bande accordable entre 400 et 2400 nm (dégénérescence 700 - 720 nm) et pompé par un YAG : Nd^{3+} déclenché et triplé en fréquence (355 nm). Ce système génère des impulsions courtes de 5 à 6 ns à une fréquence de 10 Hz. La fluorescence émise est alors récoltée par une lentille (CaF_2 $f = 5$ cm) qui focalise le signal sur la fente d'un monochromateur (Oriel 0,25 m 77200) pouvant être équipé de plusieurs réseaux. Le signal est détecté (PMT, InGaAs ou InSb) puis amplifié et finalement visualisé sur un oscilloscope Tektronik modèle TDS 230 de 200 MHz de bande passante. Par ailleurs, afin d'augmenter le rapport signal sur bruit, chaque déclin de fluorescence est moyenné sur 256 acquisitions.

Résultats

Les déclins de fluorescence de l' Er^{3+} ont été enregistrés sur différents échantillons à l'état massif où à l'état pulvérulent faiblement dopés en ions Er^{3+} , afin de limiter les processus de transferts d'énergie et de réabsorption. Par ailleurs, les faibles énergies de phonons de nos deux matériaux laissent présager que la probabilité des processus de relaxation multiphononique est négligeable pour toutes les fluorescences exceptées celles issues du multiplet $^4F_{7/2}$ dans le chlorure. On peut donc, en première approximation, s'attendre à un bon accord entre les durées de vie mesurées et les durées de vie radiatives calculées par la méthode de Judd-Ofelt. D'autre part, lorsque deux

multiplets sont thermalisés, il faut plutôt comparer les temps de vie mesurés à des temps de vie effectifs. Ces derniers sont calculés à partir des durées de vie pondérées par les taux d'occupation (statistique de Boltzman) [12]. Dans le cas de l'ion Er^{3+} , les multiplets concernés sont les multiplets ($^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$) et ($^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$).

Multiplet	Jenkins [1]		Tkachuk [2]		Ce Travail	
	τ_{rad} μs	τ_{exp} μs	τ_{rad} μs	τ_{exp} μs	τ_{rad} μs	τ_{exp} μs
$^4\text{I}_{13/2}$	4200	6200	5900		5244	
$^4\text{I}_{11/2}$	4400	4300	3200		4426	3230
$^4\text{I}_{9/2}$	3900	3200	2330		3029	2620
$^4\text{F}_{9/2}$	440	400	324	420	392	400
$^4\text{S}_{3/2}$			425	250^T	350^*	270^T
$^2\text{H}_{11/2}$			40	250^T	350^*	270^T
$^4\text{F}_{7/2}$			153		206^P	10
$^4\text{F}_{5/2}$			212		322^*	130^T
$^4\text{F}_{3/2}$			259		322^*	130^T
$^2\text{G}(\text{H})_{9/2}$			145		126	120

Tableau IV.2.3 – Comparaison des temps expérimentaux τ_{rad} et calculés τ_{exp} de l'ion Er^{3+} inséré dans la matrice KPb_2Cl_5 issus de différents travaux. * et T indiquent qu'il s'agit de temps de vie effectifs et que les multiplets sont thermalisés, respectivement. Enfin, P indique que les processus de relaxation non radiatif ne sont pas négligeable.

Multiplet	$\text{Tl}_3\text{PbBr}_5 : \text{Er}^{3+}$	$\text{KPb}_2\text{Br}_5 : \text{Er}^{3+}$
	τ_{exp} μs	τ_{exp} [13], [14]
$^4\text{I}_{13/2}$	3800	4600
$^4\text{I}_{11/2}$	3100	2100
$^4\text{I}_{9/2}$	1800	1200 ou 1900
$^4\text{F}_{9/2}$	216	100
$(^4\text{S}_{3/2}, ^2\text{H}_{11/2})$	180	180
$^4\text{F}_{7/2}$	70	85
$(^4\text{F}_{5/2}, ^4\text{F}_{3/2})$	110	130
$^2\text{G}(\text{H})_{9/2}$	2,9	34

Tableau IV.2.4 – Comparaison des temps de vie expérimentaux de l'ion Er^{3+} inséré dans deux matrices bromures différentes.

Il est à présent possible d'évaluer l'ensemble des résultats obtenus en comparant les temps de vie radiatifs calculés à l'aide la méthode de Judd-Ofelt avec ceux déduits des déclins de fluorescence et des bandes d'absorption associées aux niveaux émetteurs considérés.

Dans le cas de KPb_2Cl_5 , on observe des temps de vie expérimentaux très proches des temps de vie radiatifs, ce qui semble valider notre jeu de paramètres Ω_λ . Ces résultats sont regroupés dans les tableaux IV.2.3 et IV.2.4, dans lesquels sont également reportés les résultats obtenus dans deux autres études.

Il est également possible de déterminer le temps de vie radiatif du niveau émetteur le plus bas, c'est-à-dire, dans le cas de l'ion Er^{3+} , du niveau métastable $^4\text{I}_{13/2}$, à partir de la section efficace de la transition d'absorption $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ en utilisant la relation suivante (relation que l'on peut aisément retrouver à partir des expressions reportées dans le paragraphe 1.3.5 du Chapitre 1) :

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{g_f}{g_e} \frac{8\pi c n^2}{\lambda^4} \int \sigma_{abs}(\lambda) d(\lambda)$$

où g_f et g_e correspondent respectivement aux dégénérescences des multiplets $^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$. Le calcul effectué à l'aide du spectre de la figure IV.1.1 conduit à une valeur de temps de vie radiatif de 5,5 ms, très proche de celle calculée par la méthode de Judd-Ofelt, ce qui semble de nouveau valider notre analyse.

Notons enfin que les temps de vie de fluorescence mesurés dans les deux matériaux sont relativement longs. Le multiplet $^4\text{I}_{9/2}$, niveau émetteur du système laser envisagé, présente ainsi un temps de vie de plusieurs millisecondes, ce qui très favorable au stockage de l'énergie. Cette capacité de stockage se retrouve d'ailleurs dans la valeur du produit $\sigma_{es}(\text{pic}) \times \tau_{exp}$ lequel est égal à $5,24 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$ dans le cas du chlorure et à $3,6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$ pour le bromure, contre $\approx 7 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$, par exemple, dans le cas de la transition à 1064 nm du YAG : Nd^{3+} [15].

2.2 Sites d'insertion et niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+}

2.2.1 Nature du site d'insertion de la terre rare dans la matrice KPb_2Cl_5

Nous avons déjà discuté dans le Chapitre 2 de la structure des différents types de défauts possibles provoqués par l'insertion d'un ion de terre rare trivalent dans la matrice KPb_2Cl_5 . Dans ce cristal, il est couramment admis que l'ion de terre rare se substitue à un Pb^{2+} tandis qu'une lacune de K^+ apparaît [16]. Rappelons brièvement les données structurales de KPb_2Cl_5 nécessaires à la discussion. Ce cristal monoclinique présente deux types de polyèdres de coordination pour les ions Pb^{2+} . Le polyèdre du premier site d'insertion correspond à un octaèdre monocappé de coordinence 7 (distance Métal-Ligand de $\approx 3,1 \text{ \AA}$) tandis que le second type de site s'apparente à un prisme trigonale tricappé de coordinence 8+1 (distance Métal-Ligand de $\approx 4 \text{ \AA}$). Ces deux types de polyèdres sont représentés figure IV.2.3. A partir des données structurales de la matrice pure il a été proposé sans justification

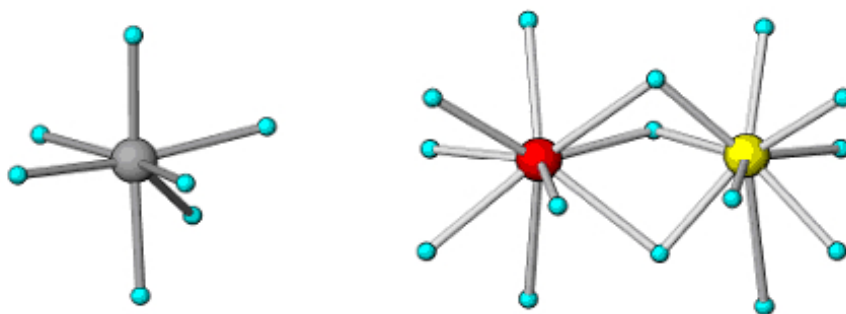


Figure IV.2.3 – Polyèdres de coordination de Pb^{2+} et de K^+ dans le cristal KPb_2Cl_5 . Les sphères bleue, grise, rouge et jaune représentent respectivement les ions Cl^- , $\text{Pb}^{2+}(1)$, $\text{Pb}^{2+}(2)$ et K^+ [17].

expérimentale que l'insertion de la terre rare se faisait préférentiellement sur le site du Pb^{2+} de coordinence 8+1.

Une étude basse température a permis dans un premier temps la détermination du nombre de sites d'insertion pour la terre rare. Cette étude a abouti à la conclusion que l'insertion de l'ion Er^{3+} se fait majoritairement sur un type de site de basse symétrie [1]. Ce travail ne permet cependant pas de déterminer précisément la nature de ce site d'insertion majoritaire puisque la symétrie ponctuelle de tous les cations de la matrice est basse (C_1). Par ailleurs, à notre connaissance seulement deux études ont tenté de déterminer la structure du défaut produit par l'introduction d'une terre rare trivalente dans la matrice KPb_2Cl_5 .

La première de ces études, effectuée par Cascales et al. [17], porte sur le système $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{3+1}$ et est basée sur des mesures de photoluminescence basse température obtenues à la suite d'une excitation laser très sélective (Fluorescence Line Narrowing). Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

- Présence de trois sites d'insertion différents pour l'ion Eu^{3+} ;
- Existence d'un site majoritaire (97 %) associé au défaut sur le site du Pb^{2+} de coordinence 8+1 ($C_2/\text{Cs}-C_{2v}$) ;
- Existence de deux sites minoritaires associés aux défauts sur le site du Pb^{2+} de coordinence 7 (C_2/Cs , 1,9 %), et sur le site du K^+ de coordinence 8 (C_3 , 1,1 %).

Pour confirmer leurs hypothèses tirées de mesures spectroscopiques, des calculs de champ cristallin ont été réalisées pour les trois sites. Les résultats de ces calculs présentent un bon accord avec les positions expérimentales des différents sous-niveaux Stark, semblant ainsi confirmer leur analyse.

Cependant, une étude RPE menée sur des cristaux de KPb_2Cl_5 dopé Tb^{3+} [18] a abouti à une conclusion différente. En effet, la variation du facteur g et l'éclatement en

¹ L'utilisation de l' Eu^{3+} n'est pas anodine. En effet, cet ion de terre rare est bien adapté pour l'étude de la symétrie locale du site d'insertion de la terre rare et pour la détermination du champ cristallin.

champ nul du multiplet fondamental de cet ion de terre rare ont été modélisé par un modèle de défaut prévoyant l'insertion de la terre rare sur le site de coordinence 7 du plomb. En outre, ce modèle basé sur le défaut $\text{Tb}_{\text{Pb}}^{\bullet}-\text{V}'_{\text{K}}$ prend en compte l'attraction du Tb^{3+} et la répulsion des ions chlorures par la lacune chargée. Ces deux interactions électrostatiques conduisent alors à des déplacements de $+0,13 \text{ \AA}$ de l'ion Tb^{3+} vers la lacune et de $-0,15 \text{ \AA}$ des ions chlorures vers la terre rare. En outre, des raies satellites attribuées à la présence de paires d'ions de terre rare ont été observées. La présence de tels clusters pourrait expliquer également les transferts d'énergie par relaxation croisée importants ($\approx 5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) observés dans ce système [19]. Ces hypothèses n'ont à ce jour pas été démontrées et des publications futures sont annoncées par ces auteurs.

Les deux études précédentes, basées toutes deux sur un ajustement de spectres expérimentaux et de calculs de champ cristallin, aboutissent donc à des conclusions opposées. Aussi peut-on s'interroger sur la possibilité de discriminer entre les deux défauts $\text{TR}_{\text{Pb}}^{\bullet}-\text{V}'_{\text{K}}$ sur les sites Pb^{2+} à coordinence 7 et 8, le premier étant acquis comme site majoritaire quand $\text{TR} = \text{Tb}^{3+}$, le second semblant majoritaire quand $\text{TR} = \text{Er}^{3+}$. Pour tenter de répondre à cet interrogation une étude RPE sur le système $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Er}^{3+}$ a été entreprise en collaboration avec O. Guillot-Noël de l'école de chimie de Paris. Les résultats sont actuellement en cours d'analyse et ne seront donc pas décrits dans ce manuscrit.

2.2.2 Spectroscopie basse température de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Er}^{3+}$

Comme déjà décrit, la connaissance de la position précise des niveaux d'énergie de la terre rare s'avère souvent nécessaire (détermination de section efficace, évaluation des transferts d'énergie). Expérimentalement, cette position en énergie peut être déduite de mesures basse température (absorption, fluorescence ou excitation). L'intérêt de ces mesures réside dans la possibilité de pouvoir séparer les transitions entre les différents sous-niveaux Stark. Cela est rendu possible par la combinaison des deux effets suivants :

- Modification de la répartition de la population ;
- Diminution de la largeur des raies.

Le premier effet est une simple conséquence de la répartition des populations au sein d'un multiplet selon la statistique de Maxwell-Boltzmann. En effet, lorsque la température est suffisamment basse, l'énergie d'agitation thermique kT devient faible si bien que seul le sous niveau Stark fondamental du multiplet considéré est peuplé. Le spectre d'absorption ou de fluorescence s'en trouve alors considérablement simplifié et il est possible de remonter à la position en énergie des différents sous-niveaux Stark. Le second effet est plus compliqué, mais il peut être décrit en première approximation comme une augmentation du temps de cohérence.

Pour ce faire, les échantillons sont collés à l'aide d'une laque d'argent (bon conducteur thermique) sur le doigt froid d'un cryogénérateur (APD DE 202) équipé d'un compresseur (APD H 2). Ce dispositif permet de descendre à une température de 10 K. Par ailleurs, une résistance chauffante asservie en courant, placée au niveau du

doigt froid, permet d'ajuster la température entre 10 K et 300 K. Ce montage est ensuite positionné au niveau de l'image du filament d'une lampe à iode à filament de tungstène (Oriol) modulé en fréquence par un hacheur mécanique. Le signal transmis est ensuite collecté par une lentille et envoyé dans un monochromateur Jobin-Yvon HRS2 équipé d'un réseau de 1200 ou 600 traits par mm. Le signal est alors détecté par un photomultiplicateur Hamamatsu (R 3896) puis amplifié au moyen d'une détection synchrone Stanford SR830. La résolution de ce dispositif est de 0,1 nm. Notons enfin que le rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure est envoyé simultanément sur l'échantillon afin d'effectuer un contrôle permanent de la longueur d'onde du rayonnement. Un schéma récapitulatif du dispositif expérimental est présenté figure IV.2.4.

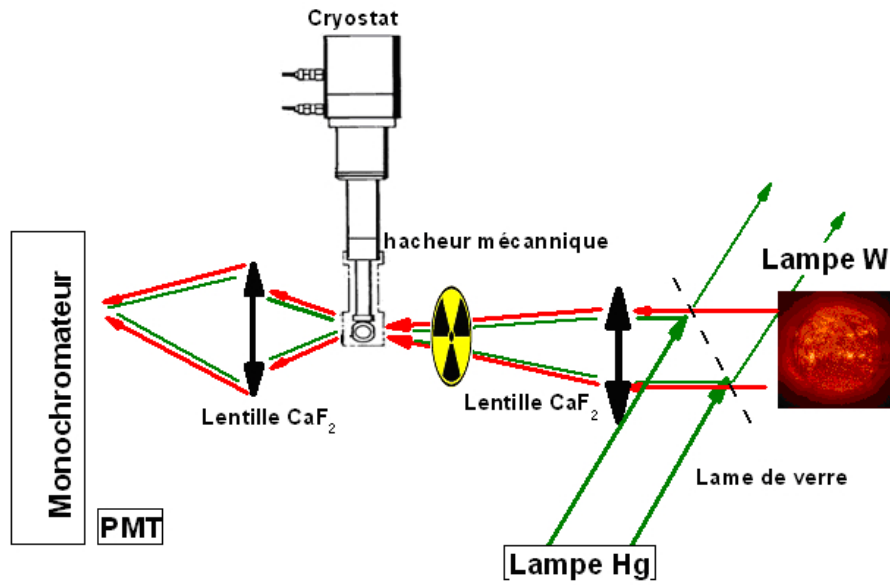


Figure IV.2.4 – Schéma de principe du dispositif de transmission utilisé.

Des spectres de transmission ont été enregistrés à différentes températures entre 350 nm et 700 nm. Ces spectres de transmission présentés figure IV.2.5 confirment que l'ion Er^{3+} s'insère dans la matrice KPb_2Cl_5 majoritairement dans un seul type de site. De plus, ce site présente une symétrie basse (pas d'axe de rotation d'ordre supérieur à 2) puisqu'il a été observé pour chaque multiplet $^{2S+1}L_J$ étudié un éclatement total de la dégénérescence en $(2J + 1)/2$ sous-niveaux Stark (figure III.2.2). Les positions en énergie des sous-niveaux Stark déduits de cette étude sont rassemblées dans le tableau IV.2.5. Notons que ces résultats expérimentaux, en tout cas jusqu'au niveau $^4F_{3/2}$, présentent un bon accord avec les résultats antérieurs de Jenkins [1].

A partir de ces niveaux d'énergie, nous avons pu évaluer les paramètres de champ cristallin en utilisant un programme basé sur l'approche de Morrison [20].

2.2.3 Calculs et paramètres de champ cristallin pour $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$

Lors de cette analyse, nous avons utilisé les positions énergétiques de 11 multiplets $^{2S+1}L_J$ de l'ion trivalent Er^{3+} . Cela correspond aux 58 sous-niveaux Stark des

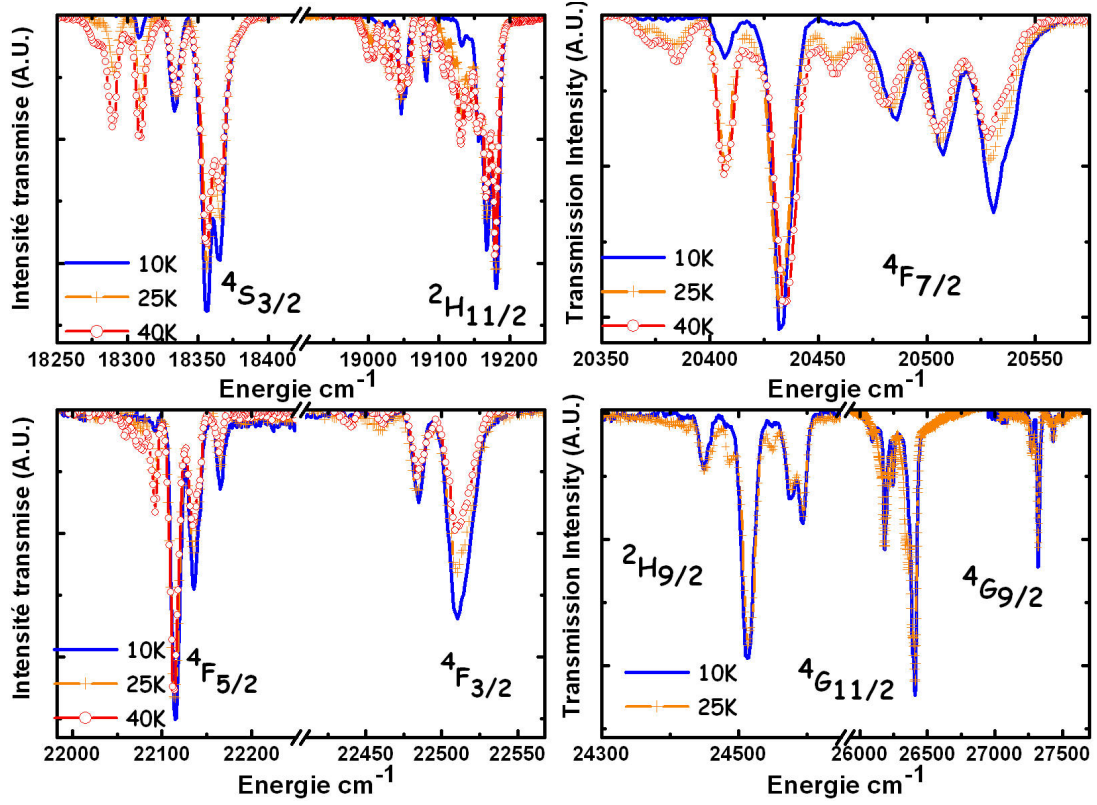


Figure IV.2.5 – Spectre de transmission de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ enregistré à différentes températures.

multiplets $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$ et $^4\text{G}_{9/2}$.

Les paramètres de l'ion libre choisis pour le calcul sont ceux dérivés par Carnall [21] à partir de mesures effectuées sur des complexes en solution. Ces paramètres, donnés en cm^{-1} , sont :

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= 6769, 9; \quad E^{(2)} = 32, 388; \quad E^{(3)} = 6466, 29; \\ \xi &= 6769, 9; \quad \alpha = 32, 388; \quad \beta = 6466, 29; \\ \gamma &= 649, 71 \end{aligned}$$

Afin d'initier notre ajustement, nous avons repris les paramètres de champ cristallin dérivés pour le site majoritaire (Cs/C_2) de l'ion Eu^{3+} [17] que nous avons adapté à l'ion Er^{3+} en utilisant la relation :

$$B_q^k(\text{Er}^{3+}) = \frac{\rho_k(\text{Er}^{3+})}{\rho_k(\text{Eu}^{3+})} B_q^k(\text{Eu}^{3+}) \quad (\text{IV.2.1})$$

Rappelons que cette relation suppose que pour une matrice donnée le site d'insertion de la terre rare varie peu d'une terre rare à une autre. Par conséquent, le champ cristallin ressenti par l'ion de terre rare varie seulement en raison d'intégrales radiales ρ_k différentes. Comme ces intégrales radiales ont été tabulées pour tous les ions de

terre rare par Morrison [20], il est possible d'estimer le champ cristallin subi par un ion de terre rare donné à partir de résultats obtenus avec d'autres.

Le jeu de paramètres ainsi obtenus est ensuite ajusté par une méthode de moindres carrés qui tend à minimiser l'écart entre la position des sous-niveaux Stark expérimentaux et théoriques. Finalement, le meilleur ajustement a été obtenu avec un écart résiduel total (Root Mean Square RMS) de $15,5 \text{ cm}^{-1}$ et le jeu de suivant :

$$\begin{aligned} B_0^2 &= 192; B_2^2 = 9,8; B_0^4 = 254,8; ReB_2^4 = 983; ImB_2^4 = 200,5 \\ ReB_4^4 &= 4,6; ImB_4^4 = -148,1; B_0^6 = -145,3; ReB_2^6 = 70,9; ImB_2^6 = -51,3 \\ ReB_4^6 &= 155,8; ImB_4^6 = -0,4; ReB_6^6 = 5,7; ImB_6^6 = 196,8 \end{aligned}$$

Nous avons pu comparer ensuite ce jeu de paramètres à celui obtenu au cours de la récente étude de Gruber et al. [22]. Le travail de cette équipe apparaît original puisqu'il modélise l'éclatement des sous-niveaux Stark provoqué par le champ cristallin en ajustant la position de la terre rare au sein des deux polyèdres du plomb. Leur étude semble indiquer que l'ion Er^{3+} se substitue préférentiellement dans la matrice KPb_2Cl_5 sur le site du plomb de coordinence 8+1. Cette insertion s'accompagne alors, toujours en accord avec leur modélisation, d'une relaxation du réseau, qui se traduit par une modification de la position d'équilibre de l'ion de $0,2 \text{ \AA}$ vers la lacune. En introduisant cette relaxation les auteurs ont abouti au jeu de paramètres suivant :

$$\begin{aligned} B_0^2 &= -131; B_2^2 = 184; B_0^4 = 93,2; ReB_2^4 = -754; ImB_2^4 = -70,7 \\ ReB_4^4 &= -470; ImB_4^4 = -383; B_0^6 = -55,6; ReB_2^6 = 1,2; ImB_2^6 = 143 \\ ReB_4^6 &= 57,2; ImB_4^6 = 10,4; ReB_6^6 = 139; ImB_6^6 = 136 \end{aligned}$$

l'écart résiduel total (Root Mean Square RMS) de leur ajustement étant de 10 cm^{-1} . Cependant, il demeure un certain nombre de questions puisque leur procédure d'ajustement n'est pas clairement expliquée.

La comparaison de ces deux jeux de paramètre de champ cristallin s'avère délicate puisqu'aucune corrélation entre les B_q^k ne peut être dégagée. Ce dernier point a été discuté récemment par Rudowicz et Quin [23] qui soulignent la difficulté de comparer différentes études de champs cristallin lorsque la symétrie est basse, inférieure ou égale à C_2 . Il est néanmoins possible de comparer la "force du champ cristallin" à l'aide du paramètre scalaire de champ cristallin N_v donné par exemple par Auzel et Malta [24] :

$$N_v = \sqrt{\sum_{k,q} (B_q^k)^2 \cdot \frac{4\pi}{2k+1}}$$

Les deux jeux expérimentaux ont conduit à des valeurs de N_v voisine de 1787 cm^{-1} pour ce travail et de 1725 cm^{-1} pour le jeu de Gruber.

Multiplet de l'Er ³⁺	Résultats expérimentaux de ce travail	Résultats expérimentaux de Jenkins et al. [1]	Calcul de champ cristallin de ce travail	Calcul de champ cristallin de Gruber [22]
⁴ I _{15/2}	0, 8, 25, 59, 152, 167, 213, 229	0, 5, 20, 38, 63, 159, 200, 241	-23, 1, 6, 24, 49, 136, 186, 214, 242	-4, 9, 30, 42, 51, 149, 198, 236
⁴ I _{13/2}	6509, 6529, 6544, 6552, 6641, 6654, 6672	6513, 6530, 6539, 6550, 6644, 6663, 6675	6504, 6516, 6532, 6583, 6637, 6649, 6679	6503, 6527, 6544, 6592, 6619, 6652, 6683
⁴ I _{11/2}		10179, 10181, 10232, 10236, 10244, 10247	10178, 10186, 10204, 10237, 10245, 10266	10178, 10193, 10210, 10231, 10249, 10271
⁴ I _{9/2}	12360, 12434, 12451, 12509, 12522	12349, 12427, 12444, 12501, 12513	12352, 12439, 12454, 12505, 12526	12358, 12417, 12456, 12493, 12516
⁴ F _{9/2}	15198, 15221, 15246, 15289, 15325	15201, 15220, 15250, 15291, 15328	15195, 15210, 15246, 15301, 15327	15198, 15222, 15239, 15300, 15331
⁴ S _{3/2}	18337, 18365		18342, 18361	18361, 18397
² H _{11/2}	19046, 19053, 19082, 19132, 19167, 19179		19055, 19062, 19080, 19140, 19157, 19166	19038, 19048, 19075, 19133, 19150, 19158
⁴ F _{7/2}	20438, 20488, 20508, 20537		20448, 20494, 20504, 20524	20417, 20473, 20489, 20520
⁴ F _{5/2}	22118, 22139, 22169,		22123, 22141, 22162,	22111, 22126, 22150,
⁴ F _{3/2}	22486, 22516		22483, 22159	22461, 22506
² G(H) _{9/2}	22449, 24510, 24520, 24580, 24596		24443, 24518, 24530, 24575, 24590	
⁴ G _{11/2}	26183, 26198, 26251, 26363, 26391, 26412		26202, 26210, 26249, 26355, 26384, 26398	
⁴ G _{9/2}	27266, 27279, 27313, 27330, 27437		27292, 27299, 27335, 27345, 27353	

Tableau IV.2.5 – Comparaison des positions expérimentales et calculées (en cm⁻¹) des différents sous-niveaux de Stark de l'ion Er³⁺ inséré dans la matrice KPb₂Cl₅.

2.3 Nature du site d'insertion de la terre rare dans la matrice Tl₃PbBr₅

Cette matrice n'ayant jamais été dopée par un ion de terre rare, aucune information n'était disponible au début de notre étude. Nous avons donc entrepris des

mesures basse température afin de pouvoir déterminer d'une part, le nombre de sites d'insertion de la terre rare et d'autre part, la force du champ cristallin. Il n'a pas été possible, cependant, d'effectuer comme pour la matrice chlorure des mesures d'absorption, la faible concentration en ions de terre rare de nos échantillons conduisant à des signaux trop bruités. Nous avons donc opté pour des mesures de fluorescence et d'excitation de la fluorescence à basse température.

2.3.1 Spectres de fluorescence basse température de $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Er}^{3+}$

Les spectres de fluorescence et d'excitation de la fluorescence sont présentés figure IV.2.6. A partir de ces spectres, il a été possible de déterminer la position en énergie des composantes Stark des quatre premiers multiplets de l'ion Er^{3+} . Par ailleurs, ces spectres semblent indiquer que cet ion s'insère dans cette matrice bromure dans un seul type de site de basse symétrie puisque les multiplets $^{2S+1}L_J$ étudiés présentent tous une dégénérescence totale des multiplets en $(2J + 1)/2$ sous-niveaux Stark.

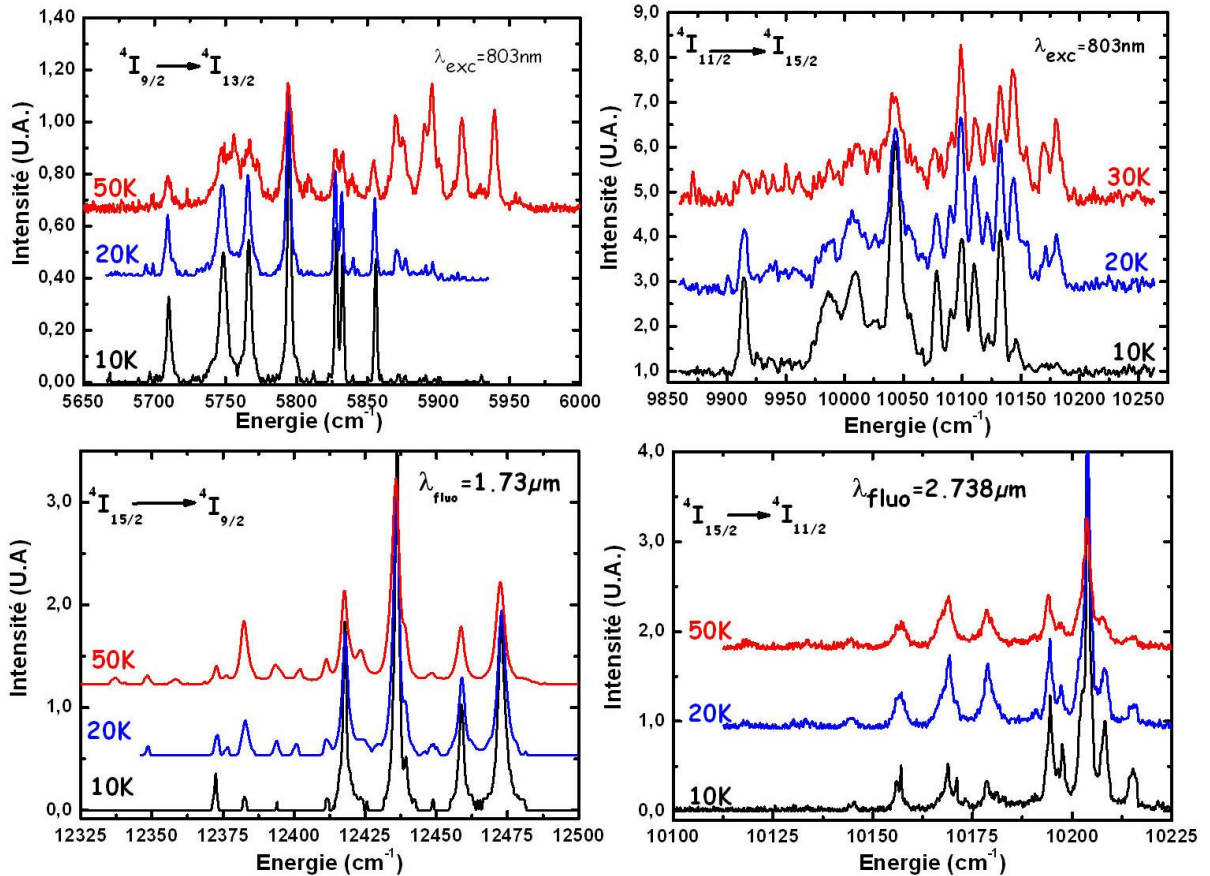


Figure IV.2.6 – Spectres de fluorescence (courbes hautes) et d'excitation (courbes basses) de la fluorescence basse température de $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Er}^{3+}$.

2.3.2 Calculs et paramètres de champ cristallin pour $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Er}^{3+}$

A partir de ces données expérimentales nous avons alors réalisé un calcul de champ cristallin par une procédure analogue à celle décrite précédemment. Le jeu de paramètres aboutissant au meilleur accord entre théorie et expérience (voir tableau IV.2.6) est présenté ci dessous :

$$\begin{aligned} B_0^2 &= 302,6; B_2^2 = 70,1; B_0^4 = 299,9; ReB_2^4 = 550,9; ImB_2^4 = -160,2 \\ ReB_4^4 &= 368,5; ImB_4^4 = 112,6; B_0^6 = -53,5; ReB_2^6 = 104,1; ImB_2^6 = -17,9 \\ ReB_4^6 &= 27,3; ImB_4^6 = -89,7; ReB_6^6 = -26,7; ImB_6^6 = -46,1 \end{aligned}$$

Er^{3+}	Résultats expérimentaux	Calcul de champ cristallin	Fonction de partition Z_i
$^4\text{I}_{15/2}$	0, 24, 36, 54, 91, 145, 162, 218	0, 23, 42, 56, 93, 144, 162, 210	5,434
$^4\text{I}_{13/2}$	6510, 6533, 6538, 6571, 6600, 6618, 6656	6512, 6529, 6538, 6568, 6603, 6617, 6658	5,313
$^4\text{I}_{11/2}$	10157, 10178, 10194, 10202, 10208, 10236	10163, 10170, 10185, 10201, 10215, 10241	5,153
$^4\text{I}_{9/2}$	12372, 12417, 12436, 12458, 12472	12365, 12416, 12430, 12461, 12482	3, 714
$^4\text{F}_{9/2}$		15200, 15209, 15242, 15265, 15311	4,093
$^4\text{S}_{3/2}$		18262, 18303	1,817
$^2\text{H}_{11/2}$		18995, 19018, 19025, 19053, 19069, 19076	4,896
$^4\text{F}_{7/2}$		20288, 20320, 20347, 20365	3,301
$^4\text{F}_{5/2}$		22007, 22030, 22041	2,744
$^4\text{F}_{3/2}$		22381, 22434	1,775
$^2\text{H}_{9/2}$		24373, 24416, 24433, 24460, 24474	3,835

Tableau IV.2.6 – Comparaison des positions expérimentales et calculées (en cm^{-1}) des différents sous-niveaux de Stark de l'ion Er^{3+} inséré dans la matrice Tl_3PbBr_5 , positions calculées pour les niveaux Stark des multiplets supérieurs et fonctions de partition correspondantes.

La détermination des niveaux d'énergie dans ces deux matrices suggère que l'insertion de l'ion Er^{3+} se fait préférentiellement sur un seul site de basse symétrie (à priori C_1), ce qui est en bon accord avec les énergies des sous-niveaux Stark calculées au moyen de calculs de champ cristallin. Ceci démontre la présence d'un seul type de symétrie pour l'ion Er^{3+} dans ces deux matrices.

En revanche, compte tenu du grand nombre de défauts non équivalents à même de se former (par exemple, plus de 130 dans KPb_2Cl_5) et de la symétrie extrêmement basse de toutes les positions atomiques, la détermination exacte du (ou des) site(s) de substitution de l'ion Er^{3+} dans ces deux composés reste très difficile.

3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les propriétés spectroscopiques de base de deux matériaux dopés Er^{3+} . Cette étude montre que ces deux matrices présentent des caractéristiques voisines :

- Section efficace d'émission et d'absorption très proche ;
- Faible structuration des spectres ;
- Temps de vie radiatif long ;
- Insertion de l' Er^{3+} dans un type de site de basse symétrie.

Cette caractérisation de base a ensuite été complétée par l'étude des différents mécanismes d'up conversion.

Bibliographie

- [1] N.W. Jenkins, S.R. Bowman, S.O. Connor, S.K. Searles, J. Ganem "Spectroscopic Characterization of Er-doped KPb_2Cl_5 laser crystal" Opt. Mat. 22 (2003) p 311
- [2] A.M. Tkachuk, S.E. Ivanova, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, M.F. Joubert, Y. Guyot, S. Payne "Spectroscopic studies of erbium-doped potassium-lead double chloride crystals KPb_2Cl_5 : Er^{3+} : 1.Optical spectra and relaxation of excited states of the erbium ion in potassium-lead double chloride crystals", Opt. and Spectr. 95(2003) p 772
- [3] S.R. Luthy, H.U. Gudel M.P. Hehlen "Influence of the chemical environment electronic structure and spectroscopic properties of Er^{3+} doped $Cs_3Lu_2Cl_9$, $Cs_3Lu_2Br_9$ and $Cs_3Lu_2I_9$ " J. Chem. Phys. 110 (1999) p 12 033
- [4] L. Zundu, C. Xueyuan, Z. Tingjie "Judd-Ofelt parameter analysis of rare earth anisotropic crystals by three perpendicular unpolarized absorption measurements", Opt. Comm. 134 (1997) p 415
- [5] P. Leboulanger "Mesure d'absorption dans les états excités de l'ion Er^{3+} dans les matériaux solide", Thèse de doctorat l'Université de Caen Basse Normandie (1998)
- [6] P. Goldner "Accuracy of the Judd-Ofelt theory", Mol. Phys. 101 (2003) p903
- [7] C. Labbe " Etudes par absorption dans les états excités de l'ion Er^{3+} dans les matrices fluorées et applications lasers autour de $2,8 \mu m$ " Thèse de l'Université de Caen Basse Normandie (1999)
- [8] P. Dorenbos " 5d level energies of Ce^{3+} and the crystalline environment.II. Chloride, bromine and iodide compounds" Phys Rev B 62 (2000) p 15650
- [9] A. A. Kaminskii "Crystalline Lasers" CRC press (2000)
- [10] C.K. Jorgensen, B. R. Judd "Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides" Mol. Phys. 73 (1964) p 281
- [11] N.J. Condon, S.O'Connor, S.R. Bowman , "Growth and characterization of single crystal $Er^{3+} : KPb_2Cl_5$ as a mid-infrared laser material", J. of Cryst. Growth 291 (2006) p472
- [12] S. Khiari, M. Velazquez, R. Moncorgé, J.L. Doualan, P. Camy, A. Ferrier, M. Diaf "Red-luminescence of Pr^{3+} doped fluoride crystals" J. of All. and Comp. 451 (2007) p128
- [13] U. Hommerich, E. E. Nyein, S.B. Trivedi " Crystal growth, up-conversion and infrared emission properties of Er^{3+} doped KPb_2Br_5 ", J of Lumin 113 (2005) p 100

- [14] A. J. Garcia-Adeva, R. Balda, J. Fernandez, E.E. Nyein, U. Hömmerich "Dynamics of the infrared-to-visible upconversion in an $\text{Er}^{3+}:\text{KPb}_2\text{Br}_5$ crystal" *Phys Rev B* 72 (2005) p 165116
- [15] C. Maunier "Pertes optiques et émission laser de matériaux dopé Nd^{3+} pour des applications diverses" Thèse de doctorat l'Université de Caen Basse Normandie (2001)
- [16] N.C. Nostrand, R. H. Page, S.A. Payne, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev "Optical properties of Dy^{3+} -and Nd^{3+} doped KPb_2Cl_5 ", *J. Opt. Soc. Am. B* 18 (2003) p 264
- [17] C.Cascales, J. Fernández, R. Balda "Investigation of site-selective symmetries of Eu^{3+} ions in KPb_2Cl_5 by using optical spectroscopy" *Opt. Exp.* 13 (2005) p 2141
- [18] G. S. Shakurov, B. Z. Malkin, A.R. Zakirov, A.G. Okhrimchuk, L.N. Butvina, N.V. Lichkova, V.N. Zavgorodnev "High frequency EPR of Tb^{3+} doped KPb_2Cl_5 " *Appl. Mag. Reson.* 26 (2004) p 579
- [19] A.G. Ohhrimchuk, L. N. Butvina, E. Dianov, N/ Lichkova, V. Zavgorodnev "Sensitization of MIR Tb^{3+} luminescence by Tm^{3+} ions in CsCdBr_3 and $\text{KPb}_2\text{Cl}-5$ " *Int. Quant. Elect. Conference (Moscou, 2002)* Tech. Dig. p 113
- [20] C.A. Morrison and R.P. Leavitt "Crystal Field Analysis of triply ionised rare earth ions in lanthanum trifluoride", *J. Chem. Phys.* 71 (6) (1979) p 2366
- [21] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak "Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. II. Pm^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , and Ho^{3+} ", *J. Chem. Phys.* 49 (1968) p 4412
- [22] J.B. Gruber, R.M. Yow, A.S. Nijjar, C.C. Russell, D. K. Sardar, B. Zandi, A. Burger, U.N. Roy "Modeling the crystal-field splitting of energy levels of $\text{Er}^{3+} 4f^{11}$ in charge-compensated sites of KPb_2Cl_5 ", *J. Appl. Phys.* 100 (2006) p 043108
- [23] C. Rudowicz et J. Quin "Can the low symmetry crystal (ligand) field parameter be considered compatible and reliable?" *J. Lumin.* 110 (2004) p 39
- [24] F. Auzel, O. Malta "A scalar crystal field strength parameter for rare earth ions-meaning and usefulness" *J. de Physique* 44 (1983) p 201

Chapitre V

Mécanismes de conversion
infrarouge/visible et paramètres
associés dans KPb_2Cl_5 et Tl_3PbBr_5
dopés Er^{3+}

Table des matières

1	Présentation générale des phénomènes	218
1.1	Absorptions dans les états excités des ions	218
1.2	Transferts d'énergie par up-conversion	219
1.3	Identification des processus aboutissant à une luminescence antistokes	222
1.3.1	Spectroscopie d'excitation	222
1.3.2	Dynamiques de fluorescence	222
1.3.3	Conclusion	224
2	Fluorescences antistokes et paramètres associés dans $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$	225
2.1	Spectroscopie d'excitation à température ambiante	226
2.2	Excitation/émission basse température	227
2.3	Dynamiques de fluorescence	229
2.4	Calibration des spectres en unité de section efficace	234
2.4.1	Absorption dans l'état excité autour de la longueur d'onde de pompage	234
2.4.2	Absorption dans l'état excité à d'autres longueurs d'onde que la longueur d'onde de pompage	238
2.5	Détermination des microparamètres de transferts d'énergie	238
2.6	Discussion et comparaison avec les travaux antérieurs	240
3	Fluorescences antistokes et paramètres associés dans $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Er}^{3+}$	242
3.1	Spectroscopie à température ambiante	242
3.2	Emission/excitation basse température	244
3.3	Dynamiques des processus antistokes	246
3.4	Sections efficaces d'absorption dans l'état excité	248
4	Pertes par "up-conversion" et modélisation du système laser $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ à $4,5\ \mu\text{m}$	250
4.1	Influence de la concentration en ion Er^{3+}	251
4.2	Influence du profil de l'impulsion d'excitation	252
4.3	Bilan sur les mécanismes de transfert d'énergie	253

4.4	Section efficace de gain et taux d'inversion	254
4.5	Modélisation du système laser	256
4.6	Influence de la durée du pompage optique	260
4.7	Influence du dépeuplement du niveau terminal par un second laser . .	263
5	Conclusion	267

Table des figures

V.1.1	Schéma illustrant le processus d'absorption dans l'état excité.	218
V.1.2	Schéma représentant les multiplets de l'ion Er^{3+} ainsi que les processus d'absorption dans l'état excité	219
V.1.3	Schéma des différents types de transferts d'énergie directs.	220
V.1.4	Schéma représentant une migration de l'excitation.	221
V.1.5	Schéma APTE.	221
V.1.6	Spectres d'excitation simulés de la luminescence antistokes illustrant la différence de comportement ETU et ESA.	222
V.2.1	Spectre des luminescences antistokes visibles observées pour une excitation $\approx 800\text{nm}$ dans le cristal $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$	225
V.2.2	Étalements spectraux des différentes transitions de l'ion Er^{3+}	226
V.2.3	Spectres d'excitation des différentes luminescences antistokes observées pour une excitation autour de 800 nm	227
V.2.4	Variations des spectres (à gauche) et des intensités (intensités intégrées et intensités pics) des fluorescences antistokes autour de 550 et 560 nm en fonction de la température.	228
V.2.5	Comparaison des spectres d'excitation des fluorescences $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ à basse température.	229
V.2.6	Variations temporelles des fluorescences antistokes issues des multiplets $^2\text{H}_{9/2}$ et $^4\text{F}_{5/2}$ en fonction de la longueur d'onde excitatrice.	230
V.2.7	Variations temporelles des fluorescences antistokes issues des multiplets $^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ pour une excitation à 804 nm	230
V.2.8	Transferts d'énergies possibles suite à une excitation autour de 800 nm	233
V.2.9	Bilan des transferts d'énergie.	234
V.2.10	Spectres de sections efficaces d'émission et d'absorption dans l'état excité.	235
V.2.11	Comparaison des sections efficaces normalisée en intensité expérimentales et calculées.	237
V.2.12	Spectres de sections efficaces d'émission et d'absorption dans l'état excité 2	238
V.3.1	Spectres d'émissions antistokes de l'ion Er^{3+} dans le cristal Tl_3PbBr_5 obtenus après excitation autour de 800 nm	242
V.3.2	Spectres d'excitation des fluorescences antistokes autour de 800 nm	243

V.3.3	Spectres de d'émission (en haut à gauche) et d'excitation de la fluorescence (autres graphes) de l'ion Er^{3+} dans Tl_3PbBr_5 à différentes températures. .	246
V.3.4	Déclin de la fluorescence antistokes provenant du multiplet $^4\text{S}_{3/2}$ pour une longueur d'onde excitatrice de 808 nm.	247
V.3.5	Comparaison des déclins de fluorescence antistokes obtenus après une excitation en créneau de 2 ms à 808 nm.	247
V.3.6	Spectres de sections efficaces d'absorption dans l'état fondamental $^4\text{I}_{9/2}$ et dans les états excités $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$ et spectres de sections efficaces des émissions associées enregistrés autour de 800 nm.	249
V.4.1	Variation de l'inversion de population en l'absence de transferts d'énergie en fonction de la concentration en ions Er^{3+}	252
V.4.2	Variations de l'inversion de population pour des impulsions de pompage de 600 ns et de 1,6 ms.	253
V.4.3	Section efficace de gain effective autour de 4500 nm de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$	255
V.4.4	Taux d'inversion minimum conduisant à un gain net différent de 0.	255
V.4.5	Niveau d'énergie pris en compte dans le modèle laser. La flèche rouge indique l'absorption (σ_{GSA}) et la flèche bleue la transition laser (σ_{es})	256
V.4.6	Fonctionnement du laser en régime relaxé.	259
V.4.7	Comparaison de l'émission laser obtenue dans le cas d'un pompage impulsionnel court (LiCAF) ou d'un pompage quasi continu (diode laser).	261
V.4.8	Variation de l'émission laser obtenue en fonction de la durée de l'impulsion de pompage	262
V.4.9	Schéma de principe de la double excitation laser	263
V.4.10	Effet sur le fonctionnement laser d'une seconde excitation centrée à 815 nm (10 W, 1 ms) dépeuplant le multiplet terminal de la transition laser ($^4\text{I}_{11/2}$).	265
V.4.11	Influence sur le fonctionnement laser d'une seconde impulsion laser courte (10 mJ, 1 μs) centrée à 815 nm dépeuplant le multiplet terminal de la transition laser ($^4\text{I}_{11/2}$).	266

Introduction

Malgré des concentrations en ions Er^{3+} relativement faibles, une luminescence anti-stokes verte ($\lambda_{flu} < \lambda_{exc}$) visible à l'oeil nu peut-être observée dans les deux types de matériaux étudiés pour une excitation autour de 800 nm, les deux mécanisme les plus probables pouvant aboutir à ce type de luminescence étant :

- L'absorption dans l'Etat Excité (AEE) ou "Excited State Absorption (ESA)"
- L'addition de Photons par Transfert d'Energie (APTE) [1] plus communément appelée par sa dénomination anglo-saxonne "Up-conversion Energy Transfer (ETU)"

Dans les matériaux laser, l'absorption dans les états excités est un processus à prendre en compte car il peut aller jusqu'à empêcher l'oscillation laser, lorsque cette absorption coïncide soit avec la longueur d'onde de pompage optique, soit avec la longueur d'onde laser. La caractérisation des processus de transferts d'énergie est aussi primordiale, car de tels phénomènes peuvent soit limiter le fonctionnement du laser (échauffement de l'échantillon, perte d'une fraction de l'énergie stockée dans le niveau émetteur) soit au contraire le favoriser.

Nous allons dans un premier temps présenter ces deux mécanismes, en particulier les techniques expérimentales permettant de les différencier, puis nous les étudierons dans chacun de nos matériaux pour en déduire enfin les paramètres nécessaires à une meilleure compréhension des phénomènes de pertes optiques et à une modélisation complète du système laser $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Er}^{3+}$ à $4,5 \mu\text{m}$.

1 Présentation générale des phénomènes

1.1 Absorptions dans les états excités des ions

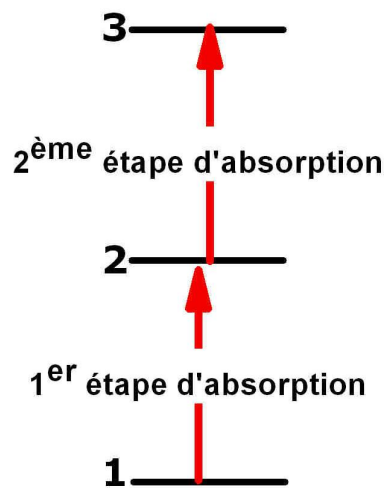


Figure V.1.1 – Schéma illustrant le processus d'absorption dans l'état excité.

Le processus d'absorption dans l'état excité se définit comme une absorption séquentielle de deux photons (figure V.1.1). En effet, l'absorption d'un premier photon permet de promouvoir un électron du multiplet fondamental vers un multiplet excité de l'ion. Dans le cas de l'ion Er^{3+} , un photon de 800 nm aboutit ainsi au peuplement du multiplet $^4\text{I}_{9/2}$. Supposons à présent qu'un second photon arrive sur cet ion excité. Si ce système excité absorbe ce deuxième photon, l'électron sera promu vers un état excité plus énergétique. La connaissance de la position des niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} dans nos deux matrices nous permet d'estimer les processus d'absorption dans l'état excité possibles. Pour un pompage autour de 800 nm (longueur d'onde de pompage du système laser envisagé) on s'aperçoit donc que trois processus d'absorption dans l'état excité peuvent être considérés (figure V.1.2). Il apparaît donc essentiel de déterminer les sections efficaces d'absorption dans l'état excité correspondantes afin de déterminer la longueur d'onde optimale de pompage optique.

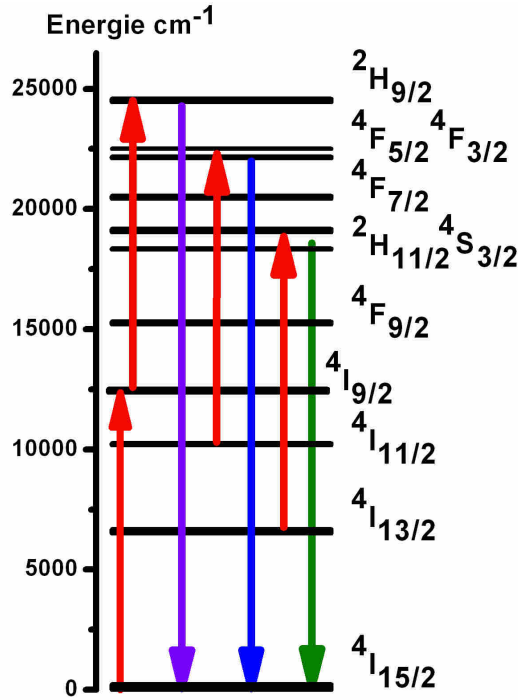


Figure V.1.2 – Schéma représentant les multiplets de l'ion Er^{3+} ainsi que les processus d'absorption dans l'état excité possibles (flèches vers le haut) pour une longueur d'onde d'excitation de 800 nm.

1.2 Transferts d'énergie par up-conversion

Lorsque la concentration en ions de terre rare dépasse quelques dixièmes de pourcent molaire, la distance entre deux ions devient suffisamment faible pour qu'une interaction (en général multipolaire électrique) entre deux ions se développe et qu'un transfert d'énergie aie lieu. Ces transferts d'énergie se divisent dans les trois grandes catégories suivantes illustrées par la figure V.1.2 :

- Transfert résonnant radiatif (I) ;
- Transfert résonnant non radiatif (II) ;
- Transfert non résonnant non radiatif (III).

Dans le cas d'un *transfert d'énergie résonnant radiatif*, un photon est émis par l'atome donneur (D) se trouvant dans un état excité D^* . Ce photon migre dans le matériau sur une certaine distance avant d'être réabsorbé par un ion accepteur A. La probabilité de ce processus dépend du recouvrement spectral entre le spectre d'émission de D et le spectre d'absorption de A mais aussi de paramètres géométriques comme le volume et la forme de l'échantillon. Expérimentalement, ce processus peut avoir des conséquences lors des mesures spectroscopiques puisqu'il peut, d'une part, déformer les spectres d'émission et, d'autre part, allonger artificiellement les valeurs des temps de vie de fluorescence mesurés. On parle aussi de piégeage radiatif. Expé-

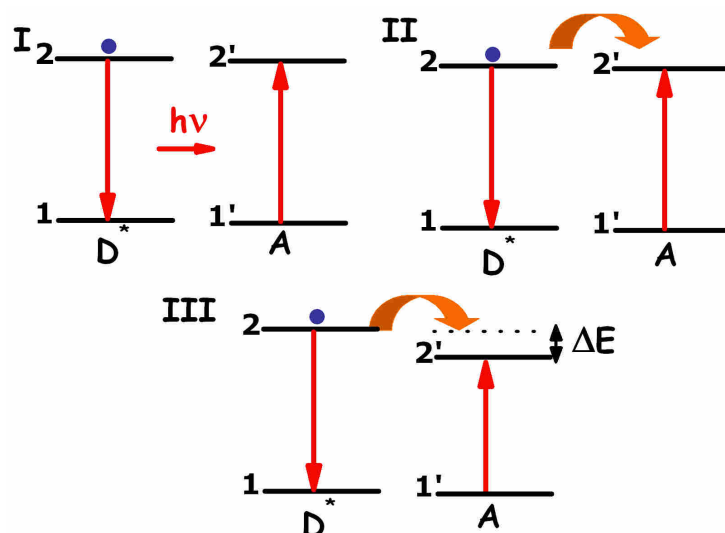


Figure V.1.3 – Schéma des différents types de transferts d'énergie directs pouvant avoir lieu entre un ion donneur dans un état excité (D^*) et un ion accepteur A dans son état fondamental. (I : Transfert résonnant radiatif, II : Transfert résonnant non radiatif et III : Transfert non résonnant non radiatif).

rimentalement, il est possible de s'affranchir de cette réabsorption en travaillant avec des systèmes pulvérulents faiblement dopés.

L'énergie peut être transférée également de manière non radiative. Dans ce cas, l'excitation passe de l'ion D^* à l'ion A sans émission de photon. Cela est possible car les deux ions sont couplés par une interaction qui peut être magnétique, électrostatique ou d'échange. Dans le cas des ions de terres rares, l'interaction magnétique est en général toujours négligée devant l'interaction électrostatique. De même, l'interaction d'échange est aussi couramment négligée car elle nécessite un recouvrement orbitalaire entre les deux ions. Notons toutefois que certains systèmes (CaF_2 , CsCdBr_3) favorisent la formation de clusters. Les ions de terres rares sont alors très proches et l'interaction d'échange doit être prise en compte.

Notons enfin que la probabilité de *transfert d'énergie non résonnant* n'est pas nulle. Dans ce dernier cas, l'ion D^* , en se désexcitant, cède plus (cas du schéma) ou moins d'énergie que l'ion A n'en absorbe, le surplus ou le manque énergétique étant alors fourni (en chaleur) ou emprunté (refroidissement) au cristal par émission ou absorption de phonons.

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que des transferts directs entre ions donneurs et ions accepteurs. Cependant, lorsque la concentration en ions donneurs est suffisante, une migration de l'excitation est aussi possible par transfert rapide de proche en proche entre ions D, cette migration se terminant par un transfert d'énergie vers un ion accepteur A ou un défaut (figure V.1.4).

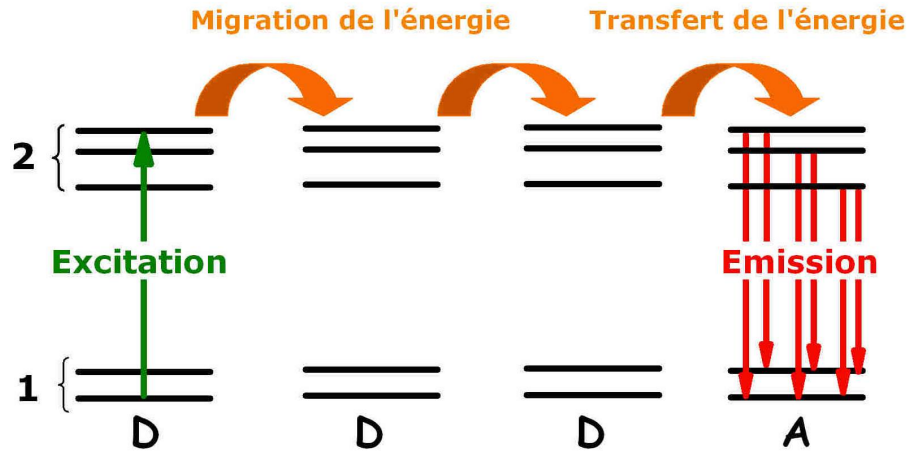


Figure V.1.4 – Schéma représentant une migration de l'excitation entre ions donneurs D suivie par un transfert d'énergie vers un ion accepteur A.

Les transferts d'énergie peuvent enfin avoir lieu entre deux ions se trouvant tous deux dans un état excité. Ce type de mécanisme découvert en 1966 par Auzel, porte le nom d'Addition de Photons par Transfert d'Énergie (APTE) [1]. Ce processus peut être également résonnant ou non résonnant (figure V.1.5). Dans ce dernier cas, la matrice hôte intervient là encore pour compenser l'écart de résonance ΔE soit par émission ($\Delta E < 0$) soit par absorption ($\Delta E > 0$) de phonons.

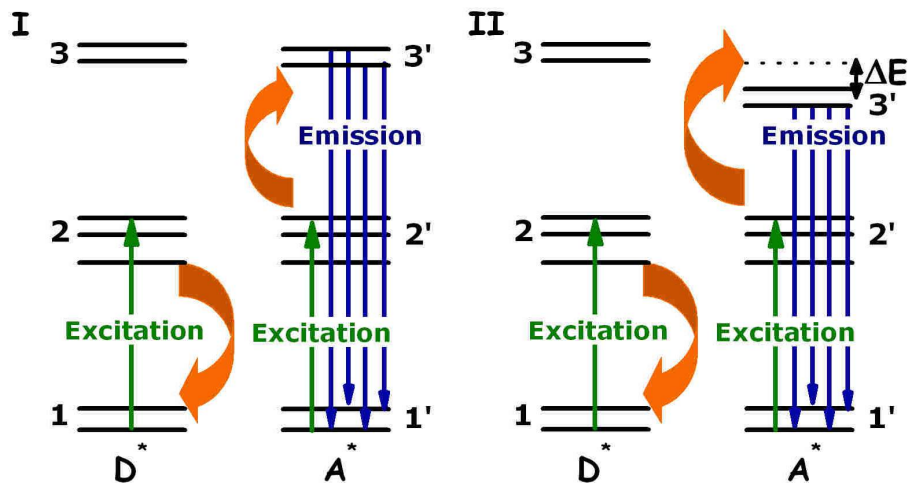


Figure V.1.5 – Transfert d'énergie entre deux ions dans état excité D^* et A^* aboutissant à une fluorescence antistokes. Le cas I correspond à un transfert résonnant alors que le cas II illustre un transfert non résonnant ($E < 0$).

1.3 Identification des processus aboutissant à une luminescence antistokes

1.3.1 Spectroscopie d'excitation

Le premier moyen repose sur l'enregistrement de spectres d'excitation. En effet, dans le cas de l'absorption dans l'état excité, deux photons sont absorbés séquentiellement par deux multiplets différents. Le spectre d'excitation de la fluorescence antistokes qui en résulte sera donc caractérisé par une structure complexe résultant du produit des sections efficaces des deux absorptions 1 vers 2 et 2 vers 3 (figure V.1.6).

Par contre, dans le cas d'un transfert d'énergie entre deux ions, le processus ne dépend que de la densité d'ions dans l'état excité 2. Par conséquent, le spectre d'excitation attendu doit uniquement reproduire la forme de la section efficace d'absorption de 1 vers 2 (figure V.1.6).

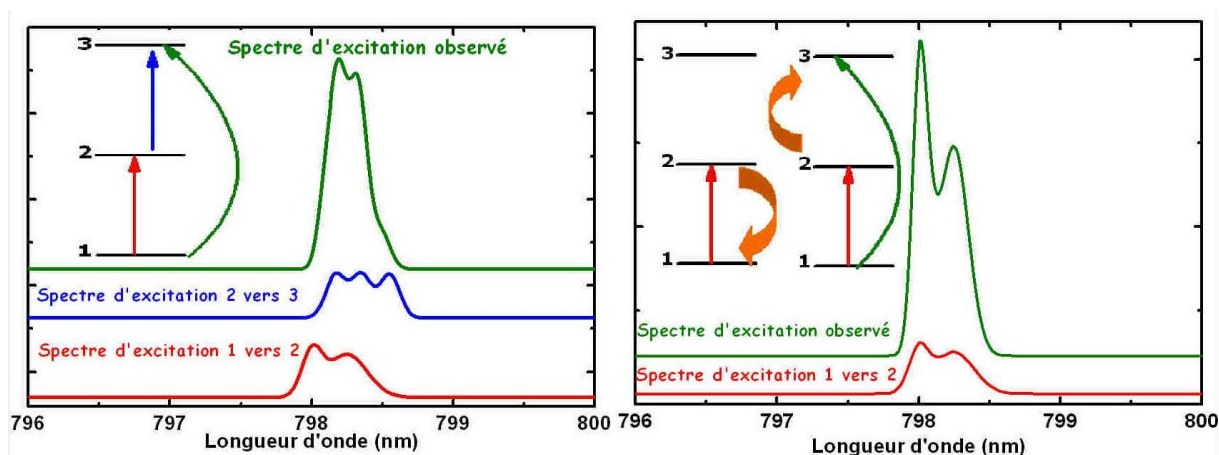


Figure V.1.6 – Spectres d'excitation simulés de la luminescence antistokes 3 vers 1 illustrant la différence de comportement entre un processus d'absorption dans l'état excité (à gauche) et un processus de transfert d'énergie (à droite).

L'enregistrement de spectres d'excitation de fluorescence s'avère donc être un premier moyen pour identifier l'un ou l'autre de ces deux mécanismes. Cependant, cette technique ne permet ni la détermination de l'ordre de grandeur de ces processus, ni la différenciation des transferts d'énergie. Ces informations sont par contre en partie accessibles par des mesures de dynamiques de fluorescence.

1.3.2 Dynamiques de fluorescence

L'ETU et l'ESA ont tous deux un comportement temporel différents qui permet de les distinguer. Nous ne traiterons pas de la dynamique de ces processus dans leur ensemble mais du cas particulier où le système est excité par un pulse laser très court

devant les temps de vie des multiplets car il correspond à nos conditions expérimentales (OPO 5 - 6 ns 10 Hz).

L'ESA est un processus contemporain du pulse exciteur. L'équation générale qui gouverne la dynamique de fluorescence d'un niveau peuplé par ce mécanisme est la suivante :

$$\frac{dN_3(t)}{dt} = \sigma_{2 \rightarrow 3} N_2(t) I_p(t) - \frac{N_3(t)}{\tau_3}$$

Dans cette expression, $N_2(t)$ et $N_3(t)$ représentent respectivement la population des multiplets 2 et 3 (figure V.1.6) tandis que $\sigma_{2 \rightarrow 3}$ représente la section efficace d'absorption dans l'état excité de la transition 2 vers 3. Enfin, $I_p(t)$ et τ_3 symbolisent le taux de pompage en photons·cm⁻²·s⁻¹ et le temps de vie du multiplet 3. La résolution de cette équation nécessite l'introduction d'un produit de convolution symbolisé par \otimes . Elle se résout alors selon la forme :

$$\frac{dN_3(t)}{dt} = \sigma_{2 \rightarrow 3} N_2(t) I_p(t) \otimes e^{-\frac{t}{\tau_3}}$$

Pour une excitation impulsionnelle courte devant le temps de vie du multiplet 3, il est possible de montrer [2] que :

$$N_3(t) = N_3(0) e^{-\frac{t}{\tau_3}}$$

Par conséquent, le déclin de fluorescence d'un multiplet peuplé par ESA est identique au déclin obtenu lors d'une excitation résonnante et ne dépend pas de la dynamique du niveau intermédiaire.

Dans le cas d'un transfert d'énergie, la dynamique de la fluorescence est différente. En effet, si l'on se place toujours dans le système à trois niveaux de la figure V.1.6, l'expression de la variation de population du multiplet 3 suit une loi du type :

$$\frac{dN_3(t)}{dt} = N_2(t) \cdot N_2(t) W_{tr} - \frac{N_3(t)}{\tau_3}$$

dans cette expression le terme W_{tr} traduit le taux de transfert d'énergie par unité de volume en cm⁻³·s⁻¹. La résolution de cette équation est complexe. Différentes approches ont été utilisées pour tenter de modéliser à l'échelle macroscopique l'ensemble des processus microscopiques impliqués[3]. L'ensemble de ces approches, auxquelles il faut ajouter désormais la modélisation Monte-Carlo, sont détaillées dans la thèse de A. Braud [5] et ne seront donc pas rappelées. Un comportement général peut néanmoins être dégagé. En effet, l'évolution temporelle de la fluorescence d'un multiplet peuplé par un processus de transfert d'énergie est caractérisée par un temps de montée suivi d'une décroissance non exponentielle. Enfin, il a été démontré pour que pour une excitation impulsionnelle courte le déclin de fluorescence aux temps longs obéit à l'expression [2] :

$$N_3(t) = \frac{\tau_2 \tau_3}{\tau_2 - 2\tau_3} \left[e^{\frac{-2t}{\tau_2}} - e^{-\frac{t}{\tau_3}} \right]$$

expression dans laquelle τ_2 désigne le temps de vie du niveau 2 en l'absence de transferts et qui n'est valable que lorsque $\tau_2 > 2\tau_3$, ce qui n'est pas forcément le cas.

L'étude des dynamiques des processus antistokes produits après une excitation brève permet donc la différenciation de ces processus mais aussi leur quantification. En effet, il est possible dans certain cas, de déterminer les taux de transfert W en modélisant les déclins de fluorescence à l'aide d'équations de population.

1.3.3 Conclusion

L'étude des processus d'up-conversion, absorption dans l'état excité et transferts d'énergie, a été menée sur un grand nombre de matériaux. Le comportement des matrices présentant de basses énergies de phonons est cependant différent. En effet, les temps de vie importants des ions de terre rare dans ces matrices favorisent la migration de l'énergie et les processus d'up-conversion. A la fin des années 90, un certain nombre de travaux notamment menés par l'équipe suisse de Güdel [6] ont porté sur ce type de matériaux, la finalité annoncée étant la réalisation de lasers visibles pompés par up-conversion. Ces travaux, intéressants, restent cependant pour la plupart descriptifs. En outre, il existe peu d'études dans la littérature sur les processus d'up-conversion (ETU ou ESA) observés dans les chlorures ou les bromures dopés Er^{3+} suite à une excitation autour de 800 nm.

La motivation de ce travail réside donc dans la détermination de l'ordre de grandeur des différents mécanismes d'up-conversion observés dans nos matériaux suite à une excitation à 800 nm afin de pouvoir d'une part, déterminer la longueur d'onde d'excitation optimale et d'autre part, estimer les pertes provoquées par ces processus.

Pour étudier ces transferts d'énergie, nous avons d'abord déterminé les sections efficaces d'absorption dans les états fondamental et excité des transitions mises en jeu puis calculé les "microparamètres" associés à ces transferts d'énergie. Cette approche présente l'avantage d'être indépendante des conditions expérimentales et donne accès à l'ensemble des processus physiques variés mis en jeu.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser au système $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Er}^{3+}$ puis à $\text{Tl}_3\text{PbCl}_5 : \text{Er}^{3+}$.

2 Fluorescences antistokes et paramètres associés dans $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$

La matrice $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ émet, lorsqu'elle est excitée autour de 800 nm, une fluorescence intense dans le vert provenant des multiplets $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ (figure V.2.1). D'autres fluorescences antistokes moins intenses sont aussi observées sur la gamme de longueurs d'onde 380 - 700 nm. Une fraction de la population du multiplet $^4\text{I}_{9/2}$ est donc transférée vers les multiplets plus énergétiques $^4\text{G}_{11/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, ($^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$), ($^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$) et $^4\text{F}_{9/2}$ (les parenthèses indiquent que les couples de multiplets sont traités comme une seule entité).

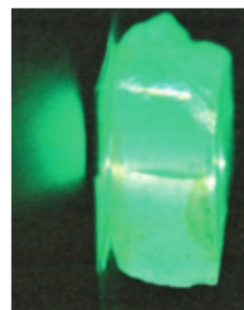
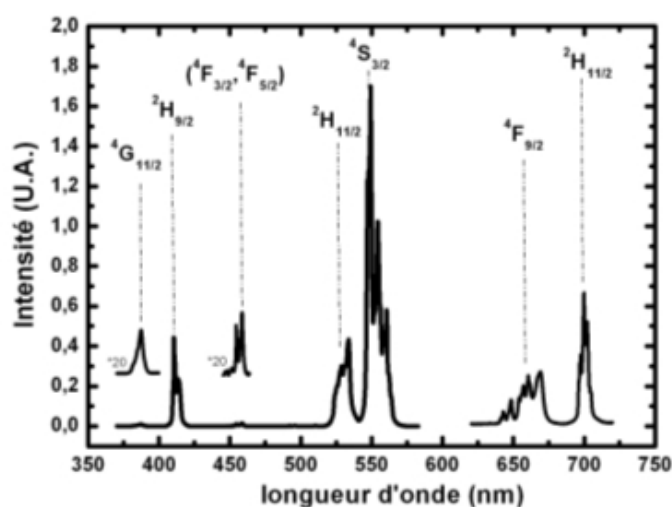


Figure V.2.1 – Spectre des luminescences antistokes visibles observées pour une excitation $\approx 800\text{nm}$ dans le cristal $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$. La figure de droite représente une photographie de cette luminescence antistokes.

La connaissance précise de la position énergétique des différents multiplets de l'ion Er^{3+} (décrits dans le chapitre précédent) permet d'identifier les processus de transfert d'énergie résonnants. Certains de ces transferts peuvent être déduits de la figure V.2.2, où sont représentés les étalements spectraux des différentes transitions. Cette figure illustre alors la complexité du problème. En effet, la structure électronique de l'ion Er^{3+} conduit à un nombre important de résonances accidentelles aboutissant à un grand nombre de transferts d'énergie possibles.

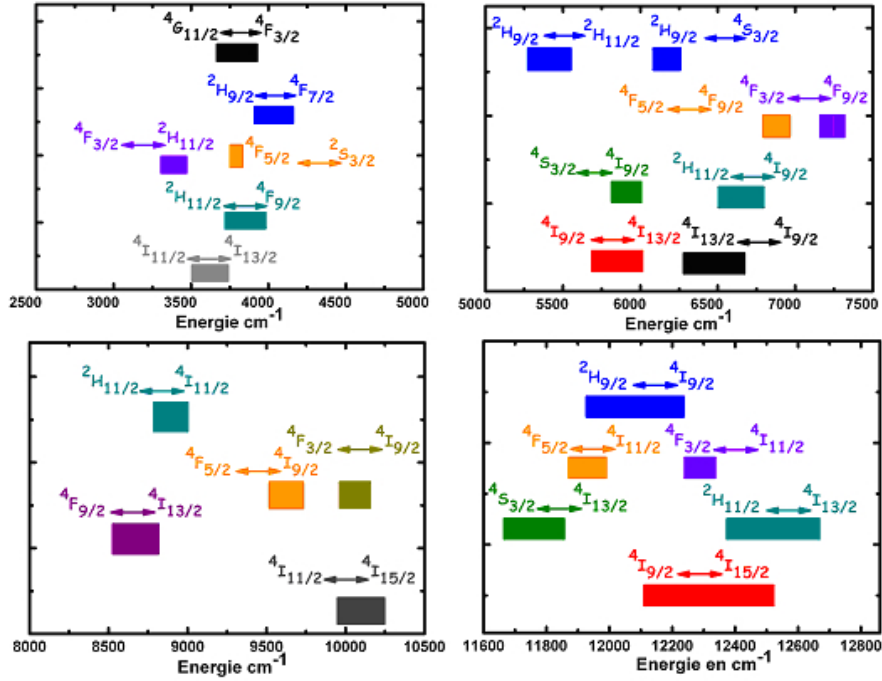


Figure V.2.2 – Étalements spectraux des différentes transitions de l'ion Er^{3+} .

Afin d'identifier ces processus d'up-conversion, nous avons enregistré dans un premier temps des spectres d'excitation autour de 800 nm de ces différentes fluorescences antistokes à l'aide du laser continu saphir-titane décrit précédemment.

2.1 Spectroscopie d'excitation à température ambiante

Les spectres d'excitation des luminescences antistokes de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ sont représentés figure V.2.3. Afin de faciliter la comparaison entre ces différents spectres, leurs intensités ont été normalisées au pics. Deux comportements distincts sont clairement identifiés. En effet, les spectres d'excitation des luminescences antistokes issues des multiplets $^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ présentent une structure voisine du spectre d'excitation du multiplet $^4\text{I}_{9/2}$, indiquant sans ambiguïté qu'ils sont peuplés par transferts d'énergie. Dans le cas des multiplets $^4\text{G}_{11/2}$, et $^4\text{F}_{9/2}$, il existe cependant une légère distorsion du spectre aux environs de 823 nm dont l'origine sera discutée par la suite.

La situation est différente pour les multiplets $^2\text{H}_{9/2}$ et ($^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$). En effet, les spectres d'excitation (figure V.2.3) présentent deux contributions distinctes. Ainsi, dans le domaine spectral de 795 à 815 nm, on retrouve une forme de spectre identique au spectre d'excitation des fluorescences issues du niveau $^4\text{I}_{9/2}$. Au plus grandes longueurs d'onde, par contre, les deux spectres d'excitation des luminescences antistokes ont une structure compliquée avec des pics additionnels traduisant la présence d'absorption dans l'état excité. Ces spectres d'excitation indiquent donc que ces deux multiplets sont peuplés soit par ETU soit par ESA en fonction de la longueur d'onde excitatrice.

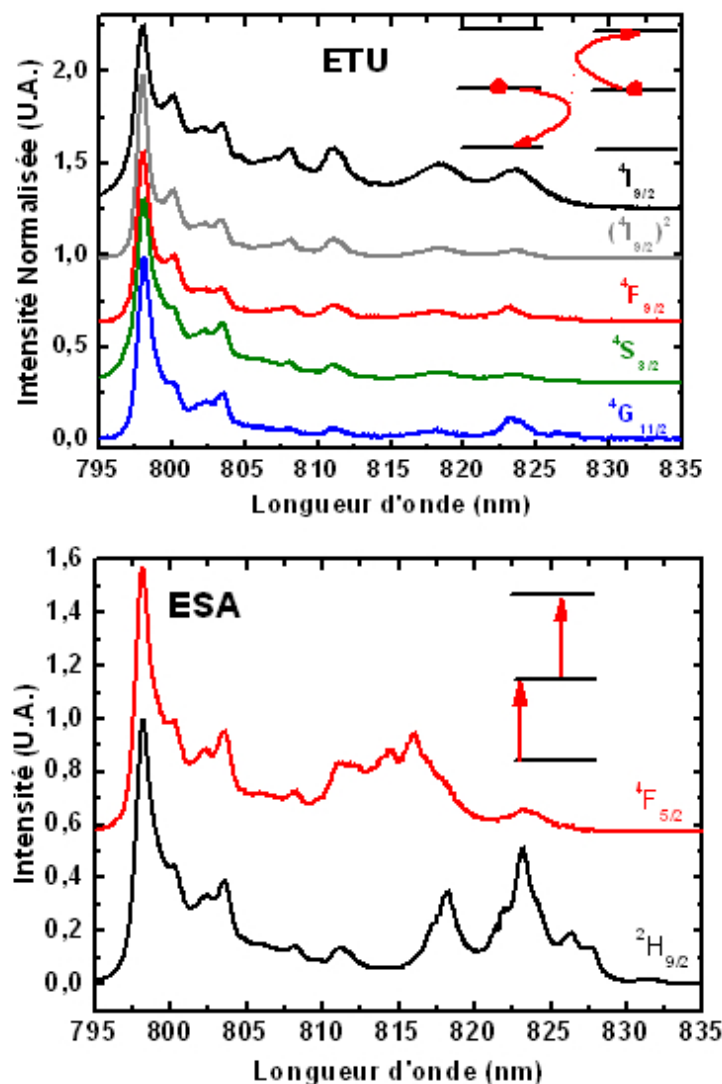


Figure V.2.3 – Spectres d’excitation des différentes luminescences antistokes observées pour une excitation autour de 800 nm.

Afin d’affiner notre analyse, des expériences à basse température ont été réalisées

2.2 Excitation/émission basse température

Les spectres de fluorescence autour de 550 nm enregistrés à différentes températures sont présentés figure V.2.4. A 10 K, la fluorescence antistokes provenant du multiplet $2H_{9/2}$ est la plus intense. A mesure que la température augmente, l’intensité de cette transition diminue tandis que l’on voit apparaître autour de 550 nm la fluorescence caractéristique du multiplet $4S_{3/2}$. Ces deux fluorescences antistokes présentent donc deux comportements différents avec la température. Nous avons reporté sur la figure V.2.4 l’évolution de leurs aires et de leur pics en fonction de la température. Cette figure indique que la fluorescence issue du multiplet $2H_{9/2}$ diminue

continuent lorsque la température augmente. Pour expliquer ce comportement, les deux raisons suivantes peuvent être invoquées :

- Diminution de la population des sous-niveaux Stark impliqués dans le processus (ESA ou ETU) ;
- Compétition avec un autre transfert d'énergie dont la probabilité augmente avec la température.

La fluorescence issue du multiplet $^4S_{3/2}$ augmente dans un premier temps jusqu'à une température d'environ 60 K puis se met à décroître. Le processus de transfert aboutissant au peuplement de ce multiplet semble donc être favorisé par une activation thermique comme le prédit d'ailleurs la position en énergie des sous-niveaux Stark. Au delà de 60 K, un grand nombre de transferts sont résonnants et entrent en compétition.

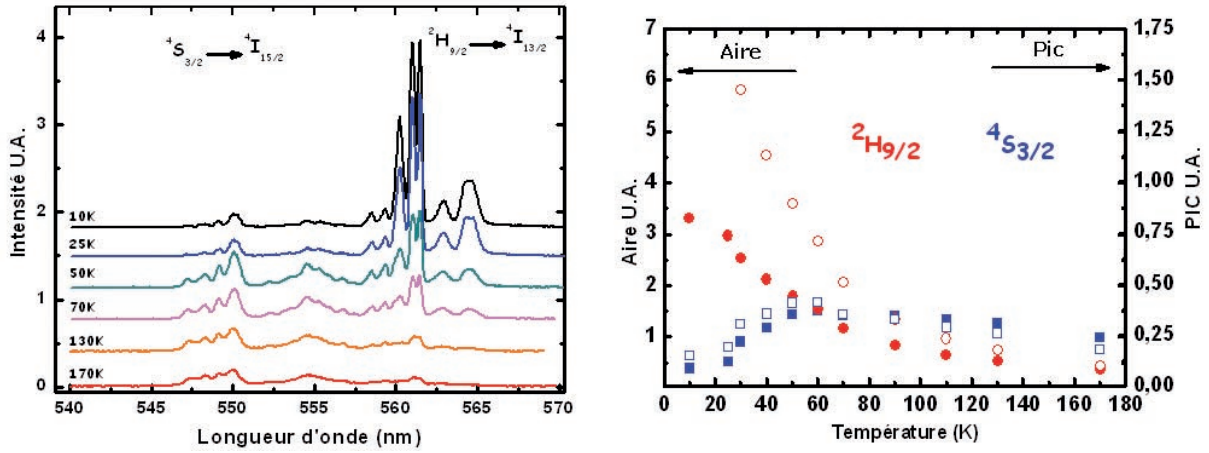
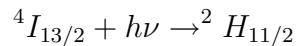


Figure V.2.4 – Variations des spectres (à gauche) et des intensités (intensités intégrées et intensités pics) des fluorescences antistokes autour de 550 et 560 nm en fonction de la température.

Le spectre d'excitation basse température de la fluorescence antistokes issue du multiplet $^4S_{3/2}$ est présenté figure V.2.5, où il est comparé au spectre d'excitation du multiplet $^4I_{9/2}$. Les spectres d'excitation de ces deux multiplets présentent une allure identique renforçant bien l'hypothèse d'un peuplement par transfert d'énergie. Cependant, le spectre d'excitation du multiplet $^4S_{3/2}$ apparaît aux courtes longueurs d'ondes plus structurées avec des transitions plus fines. La résolution spectrale¹ de ces deux spectres étant la même (imposée par la largeur de raie du laser saphir-titane), cette différence de comportement est attribuée à la présence du processus d'ESA suivant :



¹Nous avons exclu un élargissement provoqué par une augmentation locale de la température puisque ce comportement ne peut pas expliquer l'apparition de nouvelle transition. En outre, les largeurs de raies autour de 802 nm étant identiques, il est possible d'infirmer cette hypothèse.

En comparant la position de ces pics additionnels avec la position des niveaux d'énergie, on observe un bon accord confirmant ainsi notre hypothèse.

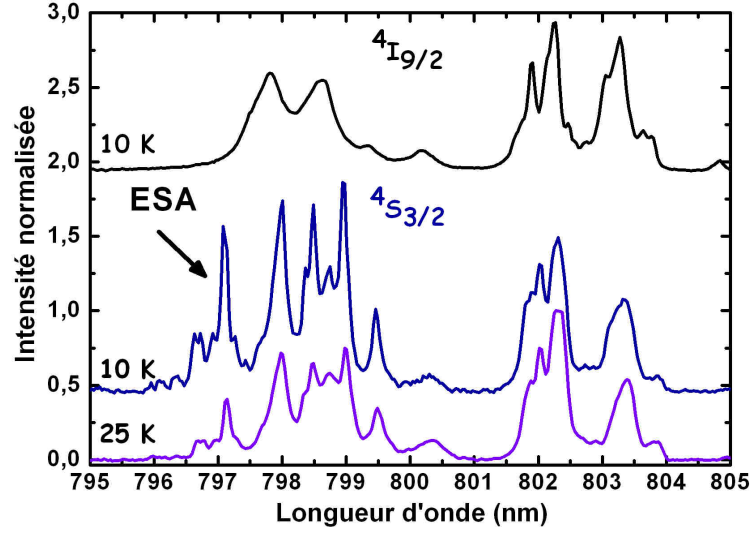


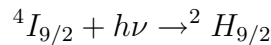
Figure V.2.5 – Comparaison des spectres d'excitation des fluorescences ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ et ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ à basse température.

Pour tenter de déterminer les processus les plus efficaces, nous avons ensuite étudié la dynamique de ces luminescences antistokes.

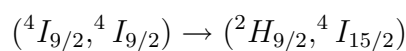
2.3 Dynamiques de fluorescence

La figure V.2.6 regroupe les déclins de fluorescence des multiplets ${}^2H_{9/2}$ et ${}^4F_{5/2}$ pour différentes longueurs d'onde d'excitation. En fonction de la longueur d'onde, deux comportements distincts sont observés, résultant de deux processus d'excitation différents.

Par exemple, lorsque le multiplet ${}^2H_{9/2}$ est excité autour de 824 nm, un déclin exponentiel est observé. Ce déclin présente une constante de temps de 120 μ s, identique à celle obtenue lors d'une excitation résonnante (420 nm). Par conséquent, dans ce domaine de longueurs d'onde, ce multiplet est peuplé par le processus d'ESA :



Une évolution temporelle différente est par contre obtenue pour une excitation à 804 nm. En effet, cette évolution se caractérise par un temps de montée suivi d'une décroissance non exponentielle pouvant être ajustée par une somme de deux exponentielles décroissantes de constantes de temps égales 128 μ s et 1200 μ s. Notons que cette valeur au temps longs est proche de la valeur théorique de 1300 μ s pour le transfert d'énergie résonnant :



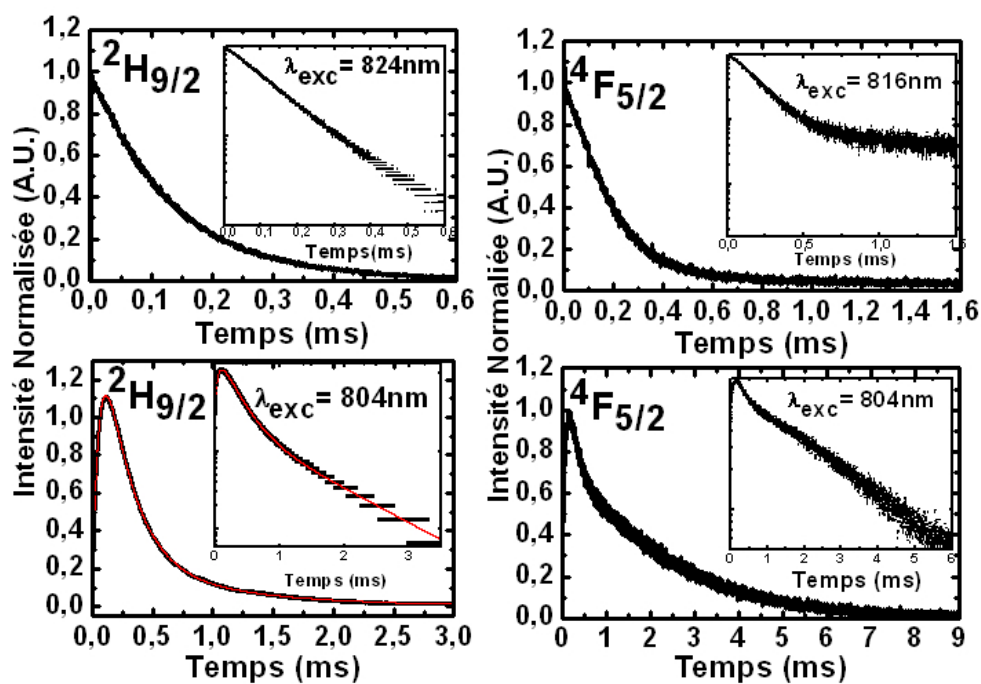


Figure V.2.6 – Variations temporelles des fluorescences antistokes issues des multiplets $^2H_{9/2}$ et $^4F_{5/2}$ en fonction de la longueur d'onde excitatrice.

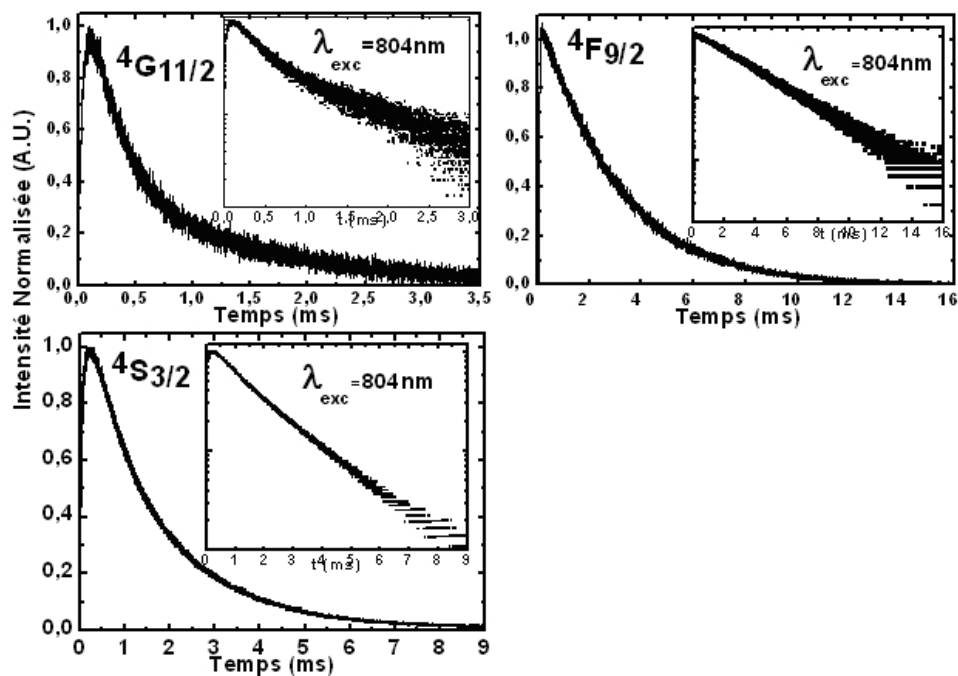
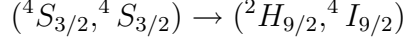


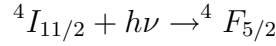
Figure V.2.7 – Variations temporelles des fluorescences antistokes issues des multiplets $^4G_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ et $^4F_{9/2}$ pour une excitation à 804 nm.

Un autre mécanisme de peuplement a aussi été proposé par Balda et al [7]. Il s'agit du processus d'ETU :

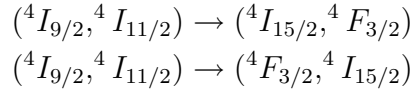


En conclusion, le multiplet $^2H_{9/2}$ peut être peuplé soit par ESA soit par différents transferts d'énergie.

Le déclin de la fluorescence antistokes du multiplet $^4F_{5/2}$ observé après une excitation à 816 nm se caractérise par une décroissance non exponentielle (pas de temps de montée) pouvant être également séparée en deux contributions. La première a lieu avec une constante de déclin de 150 μs voisine de la constante de temps de 130 μs obtenue dans le cas d'une excitation résonnante (450 nm). A cette longueur d'onde le multiplet ($^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$) est donc peuplé via le processus d'ESA :



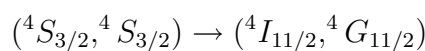
Aux temps plus longs, la forme du déclin de fluorescence se modifie en une composante présentant une constante de temps d'environ 1,45 ms. Cette constante de déclin, très longue devant le temps de vie radiatif du multiplet $^4F_{5/2}$, traduit la présence d'un ou plusieurs transferts d'énergie. Pour expliquer cette observation, nous avons proposé les deux transferts suivants :



Dans le cas d'une excitation autour de 800 nm, le déclin de fluorescence est différent, puisqu'il présente un temps de montée d'environ 30 μs ainsi qu'une décroissance non exponentielle. Au temps longs, on retrouve une constante de temps (1370 μs) analogue à celle obtenue dans le cas d'une excitation à 816 nm. Pour une excitation dans cette gamme de longueurs d'onde, les seuls mécanismes de peuplement efficaces semblent donc être les transferts d'énergie décrits précédemment.

Les déclins de fluorescence des émissions antistokes issues des multiplets $^4G_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ et $^4F_{9/2}$ obtenus après une excitation à 804 nm sont présentés figure V.2.7. Toutes ces courbes sont caractérisées, d'une part, par un temps de montée, et d'autre part, par des dynamiques de fluorescences présentant des constantes de temps plus longues que les temps de vie radiatifs des multiplets considérés.

Dans le cas du multiplet $^4G_{11/2}$, le spectre de fluorescence antistokes présente un temps de montée d'environ 40 μs suivi par une somme de deux exponentielles décroissantes de constantes de temps égales à 300 μs et 1,3 ms, respectivement. Ces résultats indiquent clairement que ce multiplet est peuplé par ETU. D'après la position des niveaux d'énergie nous proposons les mécanismes :



$$(^4F_{9/2}, ^4I_{9/2}) \rightarrow (^4G_{9/2}, ^4I_{15/2}) \text{ suivie d'une thermalisation vers } ^4G_{11/2}$$

Par ailleurs, le spectre d'excitation de cette fluorescence antistokes présente une petite bande vers 825 nm. Cette contribution peut être la signature d'un peuplement par l'intermédiaire du multiplet $^2H_{9/2}$. Pour expliquer cette contribution nous proposons le processus d'ETU résonnante en énergie $(^2H_{9/2}, ^2H_{9/2}) \rightarrow (^4G_{11/2}, ^4F_{3/2})$ ou le processus de transfert $(^4F_{9/2}, ^4I_{9/2}) \rightarrow (^4G_{9/2}, ^4I_{15/2})$ car, comme nous le verrons plus loin, le multiplet $^4F_{9/2}$ est peuplé par l'intermédiaire du multiplet $^2H_{9/2}$.

Dans le cas du multiplet $^4S_{3/2}$ le spectre de fluorescence antistokes présente un temps de montée d'environ 60 μ s suivi d'une décroissance pouvant être ajustée par une somme de deux exponentielles décroissantes de constantes de temps égales à 1,4 ms et 3,2 ms, respectivement. Pour expliquer ce comportement nous proposons les processus de transfert suivants :

$$\begin{aligned} (^4I_{9/2}, ^4I_{9/2}) &\rightarrow (^4I_{13/2}, ^4S_{3/2}) \\ (^4I_{13/2}, ^4I_{9/2}) &\rightarrow (^4I_{15/2}, ^4S_{3/2}) \end{aligned}$$

Notons ici que Balda et al. [7] proposèrent le transfert $(^2H_{9/2}, ^4I_{9/2}) \rightarrow (^4S_{3/2}, ^4S_{3/2})$ afin expliquer le temps de montée de 60 μ s. De notre point de vue, ce transfert résonnant ne semble pas jouer de rôle significatif dans le peuplement du multiplet $^4S_{3/2}$. En effet, dans cette hypothèse, nous devrions retrouver une signature (bande vers 825 nm) de ce processus sur le spectre d'excitation de la fluorescence².

Enfin, dans le cas du multiplet $^4F_{9/2}$, l'évolution de la fluorescence se caractérise par un temps de montée de 50 μ s suivi d'une simple décroissance exponentielle présentant une constante de temps de 2,8 ms. La position des niveaux d'énergie permet alors de proposer les deux mécanismes suivants :

$$\begin{aligned} (^4I_{9/2}, ^4S_{3/2}) &\rightarrow (^4F_{9/2}, ^4F_{9/2}) \\ (^4I_{13/2}, ^2H_{9/2}) &\rightarrow (^4F_{9/2}, ^4F_{9/2}) \end{aligned}$$

Notons que ce type de transferts a déjà été introduit et discuté dans le cas du chlorure $Ba_2YCl_7 :Er^{3+}$ [8].

Nous avons reporté l'ensemble de ces transferts dans les figures V.2.8 et V.2.9.

Il est possible de déterminer l'ordre de grandeurs des transferts d'énergie par la simulation des déclins de fluorescence en utilisant des systèmes d'équations de population couplées. Mais, pour pouvoir appliquer cette démarche, il est essentiel de vérifier certaines conditions, conditions sur lesquelles nous reviendrons plus loin.

²Cela ne veut cependant pas dire que ce processus est caractérisé par une probabilité de transfert plus faible. En effet, l'observable macroscopique ici mesuré est la fluorescence antistokes des différents multiplets. Ces fluorescences antistokes dépendent naturellement de la probabilité des mécanismes d'up-conversion (ESA et/ou ETU) mais aussi de la population de chaque multiplet impliqué dans le transfert. Or, il semble raisonnable de considérer que les populations des multiplets $^4I_{9/2}$ et $^4I_{13/2}$ sont bien supérieures à celles du multiplet $^2H_{9/2}$.

Multiplet		Mécanismes	$\Delta E \text{ cm}^{-1}$
$^4G_{11/2}$	ETU	$(^4S_{3/2} + ^4S_{3/2}) \rightarrow (^4G_{11/2} + ^4I_{11/2})$	14
	ETU	$(^4F_{9/2} + ^4I_{9/2}) \rightarrow (^4G_{9/2} + ^4I_{15/2})$ suivie d'une thermalisation entre les multiplets $^4G_{9/2}$ et $^4G_{11/2}$	Res
	ETU	$(^2H_{9/2} + ^2H_{9/2}) \rightarrow (^4G_{11/2} + ^4I_{11/2})$	Res
$^2H_{9/2}$	ETU	$(^4I_{9/2} + ^4I_{9/2}) \rightarrow (^2H_{9/2} + ^4I_{15/2})$	Res
	ETU	$(^4S_{3/2} + ^4S_{3/2}) \rightarrow (^2H_{9/2} + ^4I_{9/2})$	-79
	ESA	$^4I_{9/2} + h\nu \rightarrow ^2H_{9/2}$	
$(^4F_{5/2}, ^4F_{3/2})^*$	ETU	$(^4I_{11/2} + ^4I_{9/2}) \rightarrow (^4F_{5/2} + ^4I_{15/2})$	Res
	ETU	$(^4I_{9/2} + ^4I_{11/2}) \rightarrow (^4F_{3/2} + ^4I_{15/2})$	Res
	ESA	$^4I_{11/2} + h\nu \rightarrow ^4F_{5/2}$	
$(^4S_{3/2}, ^2H_{11/2})^*$	ETU	$(^4I_{9/2} + ^4I_{9/2}) \rightarrow (^4S_{3/2} + ^4I_{13/2})$	Res
	ETU	$(^4I_{9/2} + ^4I_{13/2}) \rightarrow (^4S_{3/2} + ^4I_{15/2})$	Rés
	ETU	$(^2H_{9/2} + ^4I_{9/2}) \rightarrow (^4S_{3/2} + ^4S_{3/2})$	+79
	ESA	$^4I_{13/2} + h\nu \rightarrow ^2H_{11/2}$	
$^4F_{9/2}$	ETU	$(^4I_{9/2} + ^4S_{3/2}) \rightarrow (^4F_{9/2} + ^4F_{9/2})$	+47
	ETU	$(^4I_{13/2} + ^2H_{9/2}) \rightarrow (^4F_{9/2} + ^4F_{9/2})$	Res

Figure V.2.8 – Transferts d'énergies possibles suite à une excitation autour de 800 nm.

En attendant, pour caractériser ces transferts de manière plus quantitative, nous avons préféré une approche basée sur l'utilisation de microparamètres [9], [10]. Cette technique présente l'avantage de pouvoir déterminer les ordres de grandeur des différents transferts sans utiliser des modèles basés sur les équations de population, qui ne sont applicables que lorsque le système satisfait des conditions précises. Cela nécessite néanmoins la connaissance (expérimentale ou théorique) d'un certain nombre de spectres de sections efficaces d'émission et d'absorption dans l'état excité.

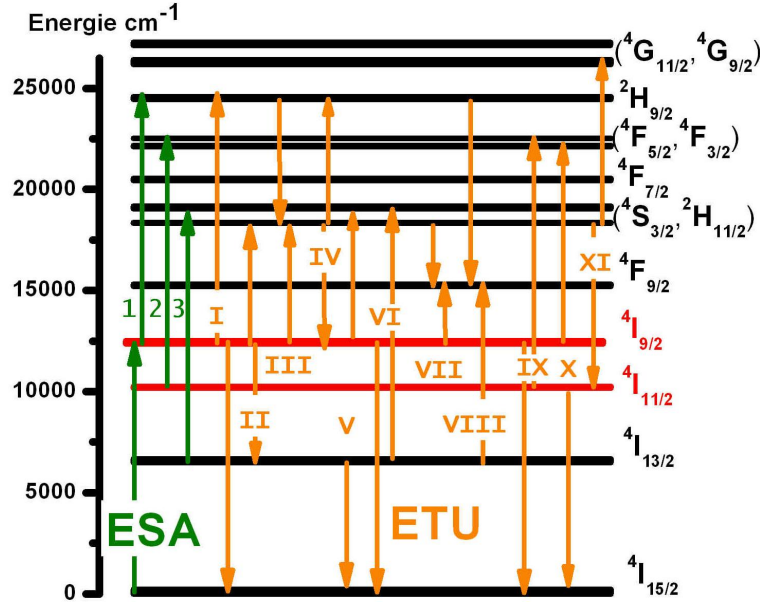


Figure V.2.9 – Bilan des transferts d'énergie.

2.4 Calibration des spectres en unité de section efficace

2.4.1 Absorption dans l'état excité autour de la longueur d'onde de pompage

Pour cela nous avons déterminé les sections efficaces d'absorption autour de 800 nm des différents multiplets de l'ion Er^{3+} . Ces paramètres sont en général évalués à l'aide d'un montage pompe-sonde dans lequel un laser excite le système tandis qu'une sonde, laser ou lampe, est envoyée simultanément sur l'échantillon. Cette technique simple en théorie est cependant délicate à mettre en oeuvre, principalement à cause d'un rapport signal sur bruit faible [11]. Pour déterminer ces grandeurs, nous avons préféré mettre à profit les faibles taux de relaxation non-radiative qui permettent l'enregistrement de fluorescences résolues en temps pour l'ensemble des multiplets étudiés. A partir des spectres de fluorescence ainsi obtenus, il est alors possible, via les méthodes de Füchtbauer-Ladenburg et de Réciprocité de remonter aux sections efficaces d'absorption dans l'état excité (figure V.2.10 et tableau V.2.1). Nous avons ensuite testé la validité de cette approche en comparant les sections efficaces intégrées obtenues expérimentalement avec celles calculées par la méthode de Judd-Ofelt [11]. L'écart quadratique moyen ainsi obtenu est de 18 %, compris dans la barre d'erreur de la méthode utilisée. Les spectres calibrés ainsi en sections efficaces sont présentés figure V.2.10.

A partir de ces spectres, nous pouvons désormais déterminer la longueur d'onde excitatrice optimale permettant de minimiser les pertes par absorption dans l'état excité. En effet, les sections efficaces obtenues indiquent qu'un pompage autour de 800

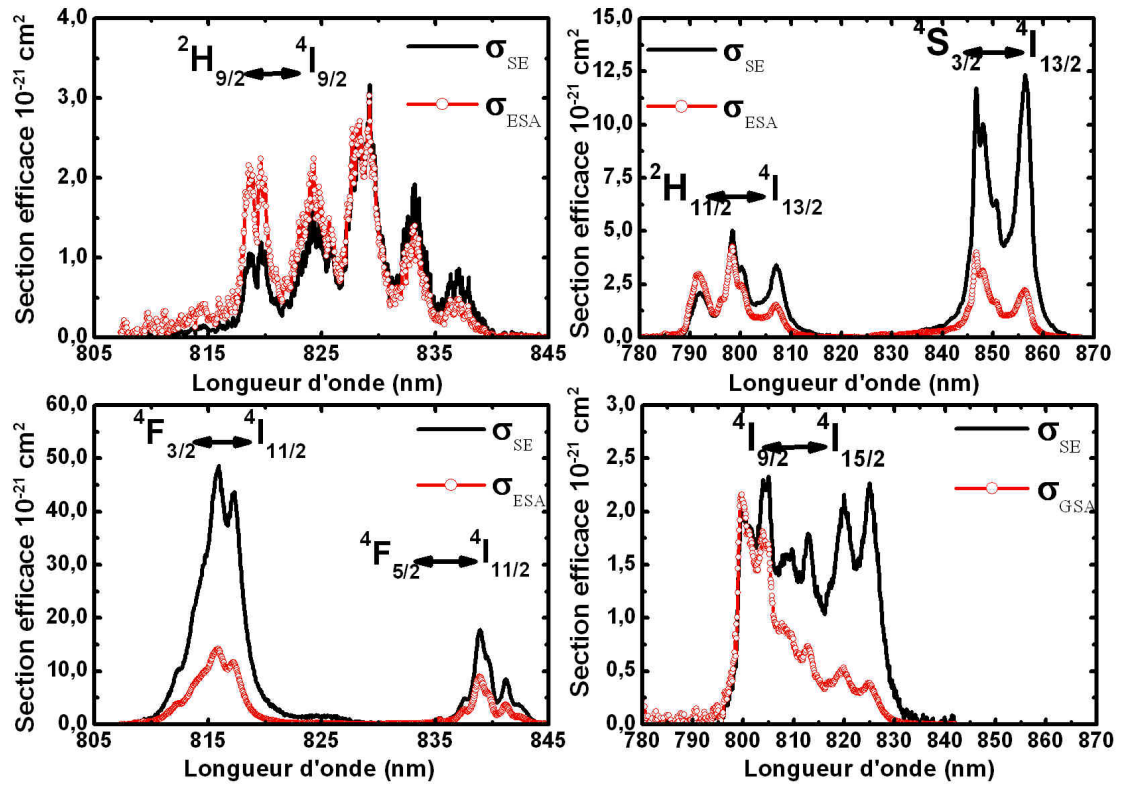


Figure V.2.10 – Spectres de sections efficaces d'émission et d'absorption dans l'état excité des différents multiplets impliqués dans les fluorescences antistokes obtenus par Fuchtbauer-Ladenburg et par Réciprocité.

Transition de l' Er^{3+}	Section efficaces intégrées expérimentales $10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{nm}$	Section efficaces intégrées calculées $10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{nm}$	δ_{ESA} %
GSA ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	2,51	2,91	13
ESA ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	3,01	3,17	5
ESA ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$	3,71	5,36	-30,8
ESA ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2(5/2)}$	8,90	10,02	-11
ESA ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}$	2,52	2,15	17

Tableau V.2.1 – Comparaison entre les sections efficaces d'absorption dans l'état excité intégrées obtenues expérimentalement et calculées par la méthode de Judd-Ofelt. L'écart quadratique moyen entre l'expérience et le calcul est de 17,6 %.

nm (au pic d'absorption) n'entraîne pas de pertes pour le multiplet émetteur ${}^4\text{I}_{9/2}$. Par ailleurs, dans ce domaine de longueur d'onde, une fraction de la pompe sera absorbée par le multiplet ${}^4\text{I}_{13/2}$. Pour le fonctionnement laser attendu en régime relaxé, cette absorption parasite sera cependant modérée en raison de la faible population de ce multiplet. Par contre, dans le cas d'un régime de fonctionnement quasi-continu, ce multiplet, avec son temps de vie long, aura tendance à atteindre une population

importante (phénomène de goulot d'étranglement) et il ne sera alors plus possible de négliger cette absorption. Enfin, il a également été possible de mettre en évidence l'importante section efficace d'ESA, $\approx 10^{-20} \text{ cm}^2$, du multiplet $^4\text{I}_{11/2}$ (niveau terminal de la transition laser). C'est la raison pour laquelle nous examinons dans la suite la possibilité de favoriser l'inversion de population en utilisant cette absorption dans l'état excité au moyen d'un second laser.

Il est également possible de vérifier maintenant les hypothèses formulées sur la forme des spectres d'excitation. Il suffit de reconstruire les différents spectres d'excitation en considérant qu'il s'agit d'une somme de deux contributions, la première étant l'ETU, la seconde étant l'ESA. La contribution provenant des processus de transferts d'énergie est directement proportionnelle au carré de la section efficace d'absorption GSA du multiplet $^4\text{I}_{9/2}$, tandis que celle provenant de l'ESA, est proportionnelle au produit de la section efficace d'absorption GSA du multiplet $^4\text{I}_{9/2}$ par la section efficace d'absorption dans l'état excité ESA étudié. Le rapport entre les deux est alors déterminé par une constante d'échelle C , ce qui conduit à écrire :

$$\text{Spectre} = \sigma_{\text{GSA}} \cdot (\sigma_{\text{GSA}} + C\sigma_{\text{ESA}})$$

Ces modélisations ont été effectuées sur des spectres normalisés aux pic car seul le rapport entre les deux contributions est recherché.

Les spectres d'excitation expérimentaux et simulés des fluorescences antistokes issues des multiplets $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ sont présentés figure V.2.11. Nous obtenons alors les trois comportements suivants :

- Pour le multiplet $^2\text{H}_{9/2}$, l'ESA est un processus plus probable que le transfert d'énergie ;
- Pour le multiplet $^4\text{F}_{5/2}$, l'ESA est un processus moins probable que le transfert d'énergie ;
- Pour le multiplet $^4\text{S}_{3/2}$, le transfert d'énergie est le processus le plus efficace.

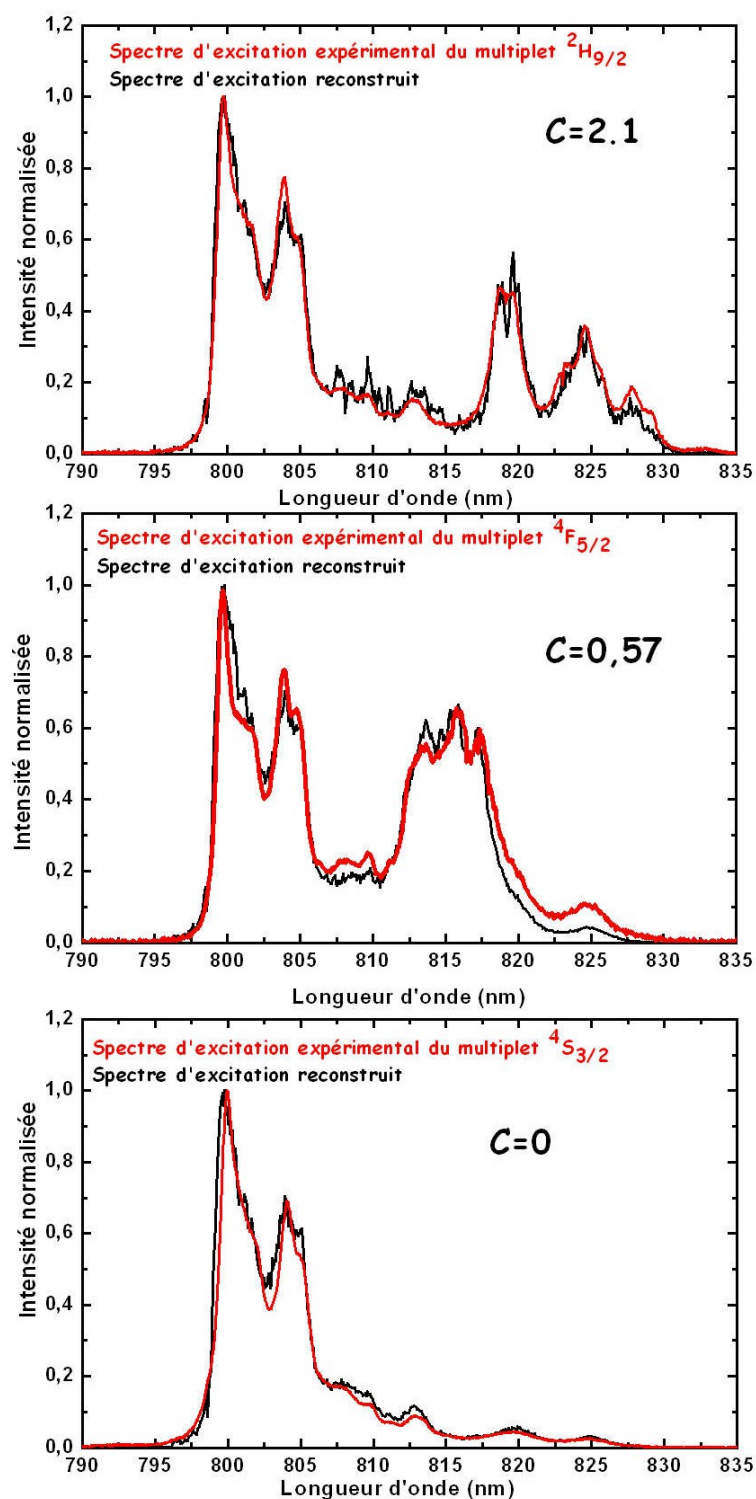


Figure V.2.11 – Comparaison des sections efficaces normalisée en intensité expérimentales et calculées.

2.4.2 Absorption dans l'état excité à d'autres longueurs d'onde que la longueur d'onde de pompage

En appliquant la même approche, il a été possible de déterminer les sections efficaces d'absorption dans l'état excité pour des transitions dans le proche infrarouge.

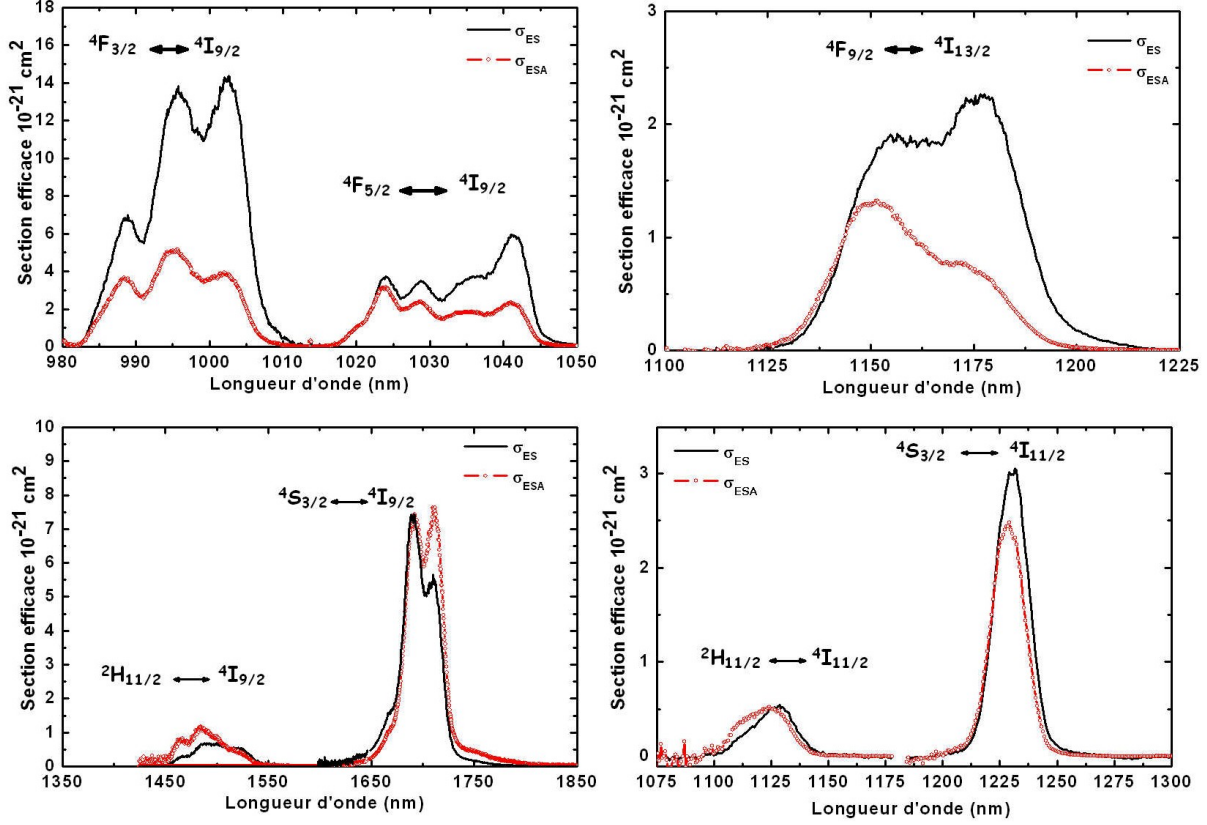


Figure V.2.12 – Spectres de sections efficaces d'émission et d'absorption dans l'état excité des différents multiplets impliqués dans les fluorescences antistokes obtenus par Fuchtbauer-Ladenburg et par Réciprocité.

2.5 Détermination des microparamètres de transferts d'énergie

Nous avons ensuite essayé de comparer entre eux les différents transferts d'énergie proposés. Pour cela, nous avons déterminé les microparamètres de transfert d'énergie introduits initialement par Forster et Dexter [9], [10]. Ces microparamètres C_{ij} sont directement reliés à la probabilité P_{ij} de transfert entre deux ions i et j séparés par la distance R_{ij} par la relation :

$$P_{ij} = \sum_{n=6,8,10} \frac{C_{ij}^{(n)}}{R_{ij}^{(n)}}$$

où n est un entier relatif au processus d'interaction ($n=6, 8, 10$ pour l'interaction dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle et quadrupôle-quadrupôle, respectivement). En utilisant l'approche de Foster-Dexter, il est alors possible d'estimer l'ordre de grandeur de ces microparamètres pour le cas d'une interaction dipôle-dipôle à partir des spectres d'absorption de l'ion accepteur et d'émission de l'ion donneur en utilisant les formules suivantes [12] :

$$C_{DA} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_{ESA}(\lambda) \sigma_{ES}(\lambda) d\lambda$$

$$C_{DD} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_{GSA}(\lambda) \sigma_{ES}(\lambda) d\lambda$$

où C_{DA} et C_{DD} représentent les microparamètres de transfert donneur-accepteur et de migration (transfert donneur-donneur). Les valeurs obtenues pour ces microparamètres sont regroupés dans les tableaux V.2.2, V.2.3 et V.3.4, dans lesquels ils sont comparés avec les microparamètres obtenus dans d'autres matériaux.

Transfert	KPb ₂ Cl ₅ :Er ³⁺ 10 ⁻⁴⁰ cm ⁶ .s ⁻¹
$C_{DD}(^4I_{9/2}, ^4I_{15/2}) \rightarrow (^4I_{15/2}, ^4I_{9/2})$	1,19
$C_{DA}(^4I_{9/2}, ^4I_{9/2}) \rightarrow (^4I_{15/2}, ^2H_{9/2})$	0,82
$C_{DA}(^4I_{9/2}, ^4I_{11/2}) \rightarrow (^4I_{15/2}, ^4F_{9/2})$	2,54
$C_{DA}(^4I_{9/2}, ^4I_{13/2}) \rightarrow (^4I_{15/2}, ^4S_{3/2})$	1,00
$C_{DA}(^4I_{9/2}, ^4I_{13/2}) \rightarrow (^2H_{11/2}, ^4I_{15/2})$	0,59
$C_{DA}(^4I_{9/2}, ^4I_{9/2}) \rightarrow (^2H_{11/2}, ^4I_{13/2})$	5,86
$C_{DA}(^4I_{11/2}, ^4I_{9/2}) \rightarrow (^4I_{15/2}, ^4F_{3/2})$	1,84
$C_{DA}(^4I_{11/2}, ^4I_{9/2}) \rightarrow (^2H_{11/2}, ^4I_{13/2})$	0,01
$C_{DA}(^4I_{13/2}, ^4I_{9/2}) \rightarrow (^4I_{15/2}, ^4I_{13/2})^*$	69
$C_{DA}(^4I_{13/2}, ^4I_{9/2}) \rightarrow (^4I_{9/2}, ^4I_{11/2})$	0,0026

Tableau V.2.2 – Microparamètres de transfert obtenus dans KPb₂Cl₅ :Er³⁺. * fait référence au valeur déterminé par Condon[13].

matrice	$C_{DD}(^4I_{13/2}, ^4I_{15/2}) \rightarrow (^4I_{15/2}, ^4I_{13/2})$ 10 ⁻⁴⁰ cm ⁶ .s ⁻¹	$C_{DA}(^4I_{13/2}, ^4I_{13/2}) \rightarrow (^4I_{15/2}, ^4I_{9/2})$ 10 ⁻⁴⁰ cm ⁶ .s ⁻¹	Référence
KPb ₂ Cl ₅ :Er ³⁺	69	0,0026	[13]
LiYF ₄ :Er ³⁺	41		[14]
YAG :Er ³⁺	33	2,89	[11]
YVO ₄ :Er ³⁺	241	0	[11]
Verre Phosphate :Er ³⁺	44	0,16	[11]

Tableau V.2.3 – Comparaison des microparamètres de transfert de différentes matrices.

2.6 Discussion et comparaison avec les travaux antérieurs

Une étude de Balda et al. [7] avait été déjà consacrée aux processus d'up-conversion observés pour un pompage autour de 800 nm. A partir d'équations de population, ces auteurs purent dériver certains taux de transfert en ajustant leur modèle aux déclin expérimentaux. Cependant, les conclusions de cette étude ne peuvent pas être généralisées. En effet, l'utilisation du modèle des équations de population est valide pour une migration rapide de l'excitation entre ions donneurs. Cette migration conduit à un moyennage de la distance entre les ions donneurs et accepteurs et, à l'échelle macroscopique, les transferts d'énergie peuvent alors être traités comme des constantes. Pour justifier l'utilisation de cette approche, Balda et al. se sont basés sur l'évolution du déclin de fluorescence du multiplet $^4I_{9/2}$ en fonction de la concentration. En effet, dans le cas où l'ion donneur et l'ion accepteur sont les mêmes ions (ici l'ion Er^{3+}), cette variation donne des informations sur le régime de diffusion. Il a ainsi été montré [15] que, dans le cas d'un système limité par diffusion, le déclin dépend quadratiquement de la concentration, tandis que, dans le cas d'une migration rapide de l'excitation, le déclin en dépend linéairement. Or, Balda et al. font état d'une décroissance exponentielle et inversement proportionnelle à la concentration, ce qui indique qu'ils se trouvent dans un régime de diffusion rapide. De notre côté, nous avons bien observé un déclin exponentiel sans aucune dépendance vis-à-vis de la concentration. Il nous est donc impossible de conclure sur le régime de migration dans nos échantillons. Nous avons néanmoins essayé de reprendre leur modèle pour ajuster nos courbes de déclin. Cette tentative s'est avérée sans succès, soulignant le caractère aléatoire des solutions trouvées qui ne sont valables que pour une concentration en ions dopants et des conditions expérimentales bien précises (densité de puissance de pompage, température, longueur d'onde d'excitation), comme le soulignent d'ailleurs Zubenko [16] et Bogdanov [17]. En outre, Zubenko détermine à partir des microparamètres l'expression d'une concentration critique C^* en dessous de laquelle il n'est pas possible d'utiliser le modèle de migration rapide, c'est-à-dire :

$$C^* = \frac{N^*}{N_{tot}} = \frac{2}{3} \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{\frac{7}{2}} \sqrt{\frac{C_{DA}}{C_{DD}}} \quad (V.2.1)$$

où N_{tot} représente la densité totale de sites pouvant être occupés par l'ion Er^{3+} . Celle-ci étant estimée à $\approx 4,56 \cdot 10^{-21}$ ions·cm $^{-3}$ dans KPb_2Cl_5 on trouve, dans le cas du transfert ($^4I_{9/2}, ^4I_{9/2}$) \rightarrow ($^4I_{15/2}, ^2H_{9/2}$), une concentration critique de $1,9 \cdot 10^{20}$ ions·cm $^{-3}$. Cette valeur est sensiblement supérieure à la concentration en ions des échantillons utilisés par Balda et al.[7], laquelle n'excède pas 1 % molaire, soit $\approx 4,56 \cdot 10^{19}$ ions·cm $^{-3}$. Contrairement à ce qu'ont effectué ces auteurs, on ne devrait pas pouvoir utiliser des équations de populations. En outre, l'utilisation d'équations de populations dans un cas aussi complexe semble discutable car elle aboutit à un ajustement d'un grand nombre de paramètres sur seulement deux déclin de fluorescence. La question de la signification physique des coefficients numériques trouvés se pose alors, surtout lorsque l'un des transferts les plus efficaces, le transfert $C_{DA}(^4I_{9/2}, ^4I_{13/2})$

$\rightarrow ({}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{I}_{15/2})$, n'est pas pris en compte.

Le calcul direct des microparamètres à partir des données spectrales présente pour sa part l'avantage d'être relié explicitement au processus physique qu'il décrit. Les limitations de cette technique sont néanmoins :

- Une incertitude de calcul probablement importante mais difficile à estimer car dépendant de la manière dont les sections efficaces sont déterminées ;
- Une limitation dans la détermination des microparamètres de certains transferts d'énergie (il est très délicat en effet d'appliquer cette technique lorsque le domaine d'énergie du transfert se situe dans le moyen infrarouge).

3 Fluorescences antistokes et paramètres associés dans $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Er}^{3+}$

3.1 Spectroscopie à température ambiante

De manière similaire à la matrice chlorure, nous avons observé une fluorescence antistokes verte intense lorsque le monocristal de $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Er}^{3+}$ était excité à 800 nm. Le spectre de fluorescence obtenu est présenté ci dessous (figure V.3.1). On peut identifier clairement des émissions provenant des multiplets $^2\text{H}_{9/2}$, ($^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$), $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$. La comparaison des spectres des fluorescences antistokes de $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Er}^{3+}$ et $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ indique qu'un comportement voisin existe dans les deux matrices, la fluorescence la plus intense demeurant dans les deux cas la fluorescence verte provenant du multiplet ($^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$). Si l'on compare les intensités relatives des différentes transitions, on remarque néanmoins de petites variations. Ainsi, les fluorescences antistokes issues des multiplets $^2\text{H}_{9/2}$ et ($^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$) ont à peu près la même intensité alors que dans le cas du chlorure, la première domine nettement la seconde.

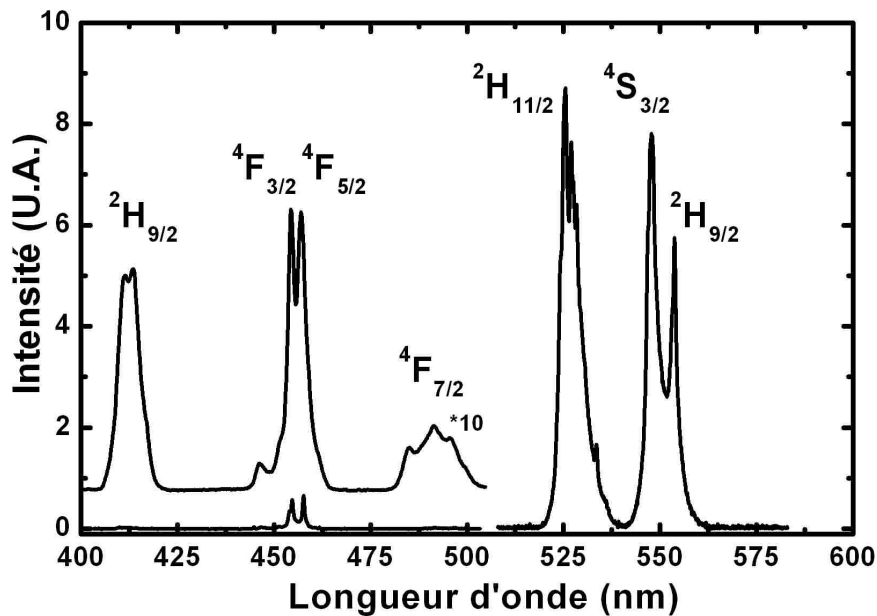


Figure V.3.1 – Spectres d'émissions antistokes de l'ion Er^{3+} dans le cristal Tl_3PbBr_5 obtenus après excitation autour de 800 nm.

Les spectres d'excitation des fluorescences antistokes issus des multiplets $^2H_{9/2}$, $(^4F_{3/2}, ^4F_{5/2})$, $^4F_{7/2}$ et $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2})$ sont présentées figure V.3.2.

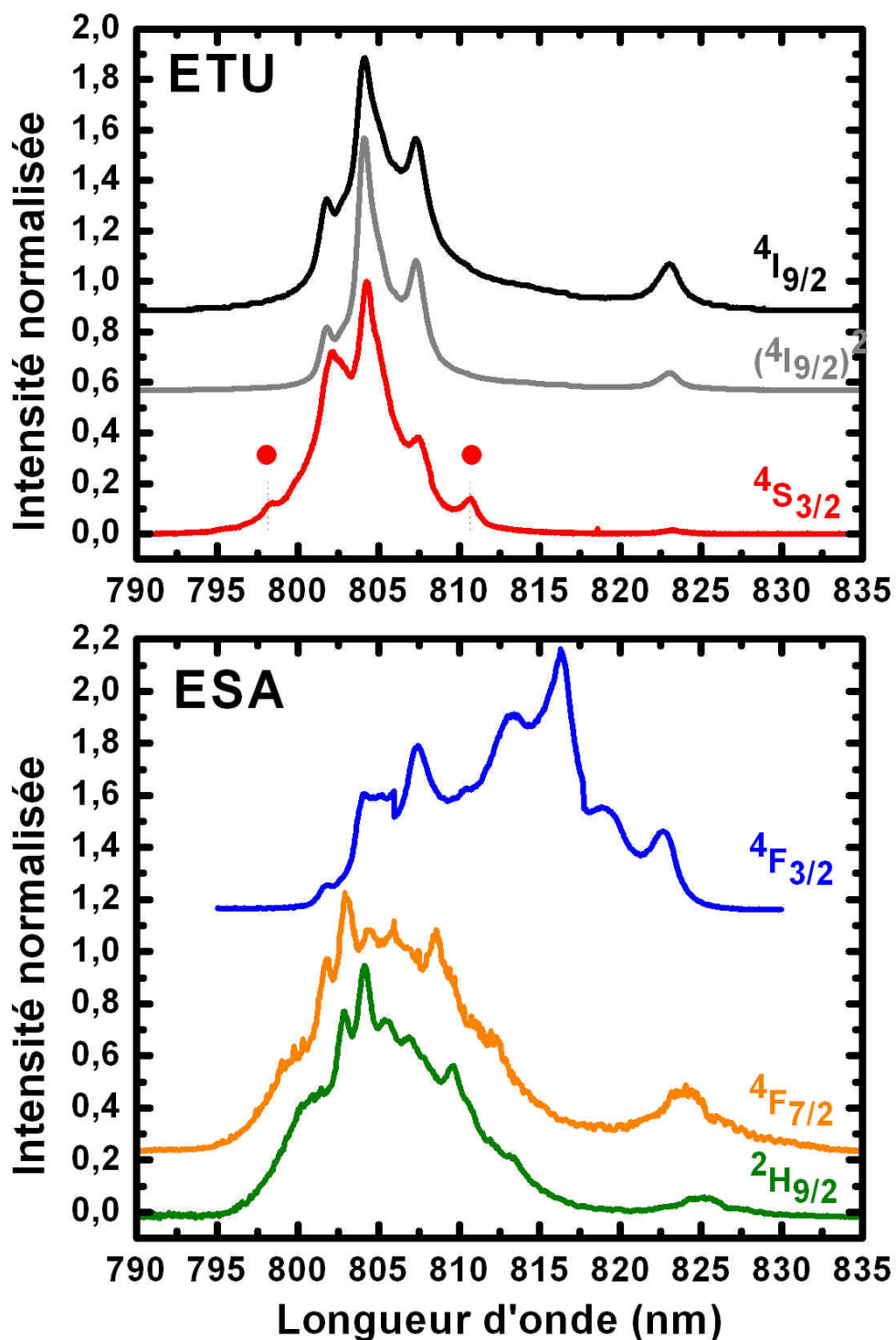
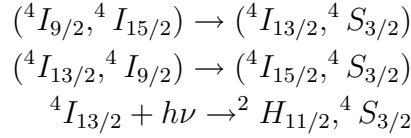


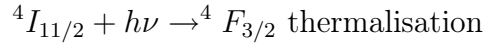
Figure V.3.2 – Spectres d'excitation des fluorescences antistokes autour de 800 nm.

Dans le cas de la fluorescence du $^4S_{3/2}$, on retrouve un spectre d'excitation très

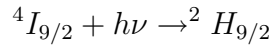
voisin de celui du multiplet $^4I_{9/2}$, indiquant un peuplement par ETU. Des processus d'ESA ne peuvent cependant pas être exclus puisque l'on observe de petites raies additionnelles (marquées d'un rond sur la figure) aux courtes longueurs d'onde. D'après les positions des multiplets, les mécanismes les plus probables sont :



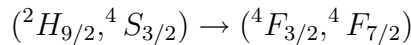
Le spectre d'excitation de la fluorescence issue du multiplet $^4F_{3/2}$ est caractéristique d'un processus d'ESA. En effet, il diffère clairement de celui du multiplet $^4I_{9/2}$ et présente de nombreux pics additionnels. Le mécanisme le plus probable pour peupler ce multiplet semble donc être le processus d'ESA :



Le spectre d'excitation de la fluorescence issue du multiplet $^2H_{9/2}$ est lui aussi caractéristique d'un processus d'ESA. En effet, le spectre d'excitation apparaît comme un massif large très peu structuré centré autour de 800 nm. Le mécanisme majoritaire semble donc être le processus d'ESA :



Enfin, le spectre d'excitation de la fluorescence issue du multiplet $^4F_{7/2}$ est aussi présenté sur cette figure. Ce spectre s'avère très proche de celui de $^2H_{9/2}$, indiquant un peuplement par l'intermédiaire de ce multiplet. Le rapport de branchement de la transition $^2H_{9/2}$ vers $^4F_{7/2}$ attendue étant faible, nous proposons pour expliquer ce comportement le transfert d'énergie résonnant :



Pour compléter cette analyse nous avons procédé ensuite à des enregistrements de spectres d'émission et d'excitation à basse température.

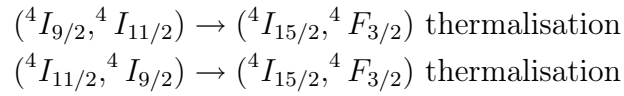
3.2 Emission/excitation basse température

La figure V.3.3 compare le comportement de différents spectres d'excitation et d'émission antistokes en fonction de la température. Comme dans le cas de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$, on observe une variation de la fluorescence en fonction de la température. Ainsi, à basse température, l'émission antistokes la plus intense centrée à 562 nm correspond à la transition $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Lorsque la température augmente, cette fluorescence diminue fortement tandis que l'intensité de la fluorescence verte issue du multiplet $^4S_{3/2}$ croît. On retrouve donc un comportement identique au système $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$.

L'évolution des spectres d'excitation des trois fluorescences antitokes en fonction de la température est aussi présentée figure V.3.3. A 10 K, on retrouve pour les multiplets $^4F_{5/2}$ et $^2H_{9/2}$, des spectres d'excitation voisins de celui du multiplet $^4I_{9/2}$,

semblant indiquer que le peuplement de ces multiplets se fait par transferts d'énergie. Cependant, il semble que des processus d'ESA aient également lieu simultanément. En effet, le spectre d'excitation de la fluorescence antistokes provenant du multiplet $^2H_{9/2}$ présente des pics additionnels aux alentours de 800 nm et de 810 nm témoignant de la présence d'ESA. Bien qu'il ne soit pas possible d'exclure totalement la présence d'un autre mécanisme de peuplement par ETU, l'ESA semble donc être le mécanisme prépondérant de peuplement.

Pour la fluorescence antistokes issue du multiplet $^4F_{5/2}$ on observe un spectre d'excitation de la fluorescence à 10 K similaire au spectre du multiplet $^4I_{9/2}$, indiquant qu'à cette température seuls des processus de transferts d'énergie ont lieu, à savoir :



A mesure que la température augmente, la forme du spectre d'excitation change tandis que son maximum se décale vers les grandes longueurs d'onde. Le spectre présente alors des pics n'existant pas dans le spectre d'excitation du multiplet $^4I_{9/2}$, ce qui traduit la présence d'ESA à partir du multiplet $^4I_{11/2}$.

Enfin, le spectre d'excitation de la luminescence verte provenant du multiplet $^4S_{3/2}$ n'a pu être enregistrée en dessous de 75 K en raison d'un signal trop faible. A partir de 75 K, on remarque que le spectre varie peu avec la température si ce n'est au niveau des largeurs de raies. Par ailleurs, même si la forme de ce spectre d'excitation reste très proche de celle obtenue pour le multiplet $^4I_{9/2}$, de petites différences existent aux courtes longueurs d'onde. Comme pour les deux autres multiplets, un processus d'ESA semble donc avoir aussi lieu.

En résumé, les spectres d'excitation à température ambiante et à basse température montrent clairement que lors d'une excitation autour 800 nm les multiplets $^2H_{9/2}$, $(^4F_{3/2}, ^4F_{5/2})$ et $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2})$ sont peuplés par au moins deux chemins d'excitation différents : transfert d'énergie et absorption dans l'état excité.

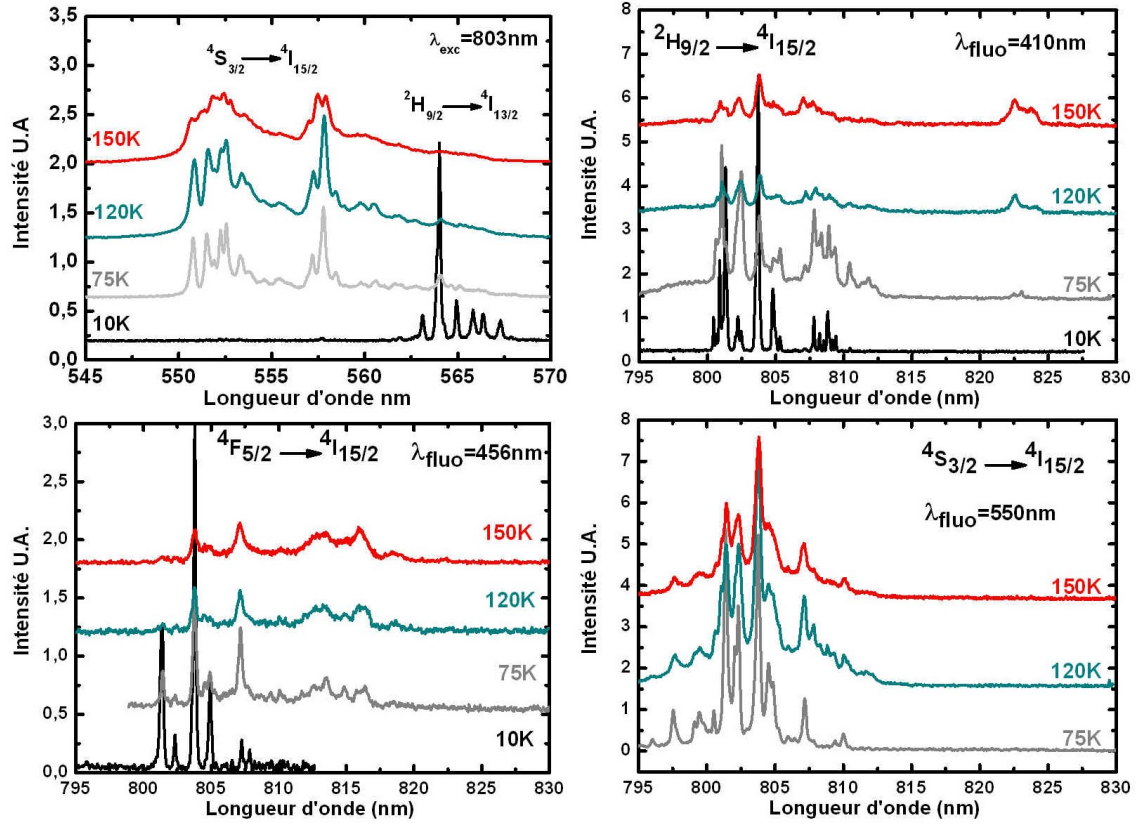
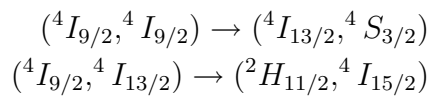


Figure V.3.3 – Spectres de d'émission (en haut à gauche) et d'excitation de la fluorescence (autres graphes) de l'ion Er^{3+} dans Tl_3PbBr_5 à différentes températures.

3.3 Dynamiques des processus antistokes

Nous avons tenté de déterminer la dynamique des différentes fluorescence anti-stokes en utilisant l'oscillateur paramétrique optique décrit précédemment. Cependant, en raison de signaux faibles, seule la dynamique de la fluorescence la plus intense, provenant du multiplet $^4\text{S}_{3/2}$, a pu être exploitée. Cette dynamique, présentée figure V.3.4, est caractérisée par un temps de montée et un déclin de fluorescence non exponentiel. Ce déclin non exponentiel peut être ajusté par une somme de deux exponentielles décroissantes de constantes de temps égales à 0,86 et 2,3 ms. Ces valeurs sont importantes comparées au temps de vie du multiplet $^4\text{S}_{3/2}$ (180 μs) et indiquent donc que, pour une excitation à 808 nm, des processus de transfert d'énergie existent. Nous avons identifié les mécanismes les plus probables comme étant :



Une information sur la dynamique des autres processus antistokes a néanmoins été obtenue par l'utilisation d'un modulateur acousto-optique placé en sortie du laser d'excitation saphir-titane. L'utilisation de ce montage générant des impulsions de 2

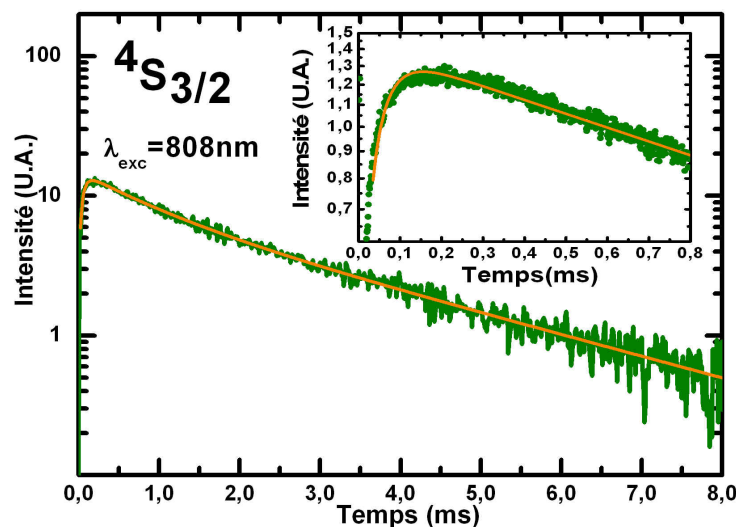


Figure V.3.4 – Déclin de la fluorescence antistokes provenant du multiplet $4S_{3/2}$ pour une longueur d'onde excitatrice de 808 nm.

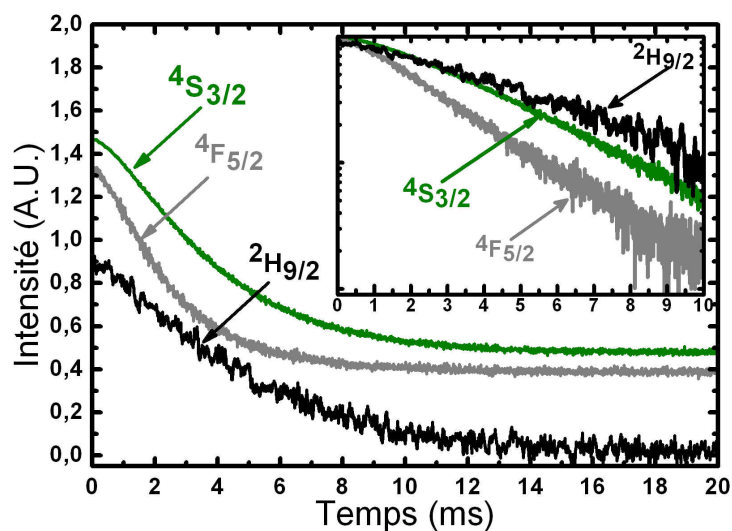


Figure V.3.5 – Comparaison des déclins de fluorescence antistokes obtenus après une excitation en créneau de 2 ms à 808 nm.

ms ne permet pas d'obtenir des information sur le temps de montée mais permet de déterminer la dynamique aux temps longs des différentes luminescences. Un exemple de courbes obtenues lors d'une excitation à 808 nm est présenté figure V.3.5. Les déclins obtenus pour les trois fluorescences sont caractérisés par une décroissance non exponentielle aux temps courts qui tend vers un comportement exponentiel aux temps longs. Les trois constantes de temps déduites de ces mesures sont toutes trois supérieures à la milliseconde, indiquant la présence de transferts d'énergie¹.

¹constantes de temps déterminées par ajustement des courbes expérimentales en se limitant aux portions exponentielles des déclins. Les valeurs ainsi obtenues sont pour les fluorescences issues des

3.4 Sections efficaces d'absorption dans l'état excité

En utilisant une procédure analogue à celle appliquée à la matrice chlorure, il a été possible de déterminer par des mesures de fluorescence résolues en temps les sections efficaces d'absorption dans l'état excité pour les multiplets $^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$. Par contre, le temps de vie très court du multiplet $^2H_{9/2}$ et sa faible fluorescence ne nous ont pas permis d'obtenir un signal permettant de remonter à la section efficace d'émission correspondante.

Les différents spectres obtenus sont présentés figure V.3.6. A partir de ces spectres, nous pouvons confirmer nos interprétations concernant les processus d'ESA. En effet, dans le cas du multiplet $^4F_{5/2}$, nous avons observé un spectre d'excitation centré vers 815 nm présentant plusieurs pics. A la lumière du spectre d'ESA du multiplet $^4I_{11/2}$, il apparaît que les pics en question sont la signature d'un processus d'absorption dans l'état excité à partir de ce multiplet. De même, le spectre d'excitation de la fluorescence antistokes présentait de petites raies additionnelles associées à une modification du rapport des intensités relatives des différents pics par rapport à celui du multiplet $^4I_{9/2}$. Nous avons alors conclu que ces petites variations étaient la signature de l'absorption dans l'état excité autour de 800 nm provenant du multiplet $^4I_{13/2}$. Le spectre de section efficace d'ESA obtenu à partir de ce multiplet confirme cette interprétation.

A partir de ces spectres, il a alors été possible de déterminer les ordres de grandeur des trois microparamètres de transfert reportés dans le tableau V.3.4.

La comparaison des microparamètres obtenus n'est pas triviale puisque ces paramètres dépendent de :

- La position des niveaux d'énergie, ce qui détermine la nature résonante ou non-résonante des transferts ;
- La force d'oscillateur des différentes transitions, ce qui détermine l'importance des transferts.

Microparamètres	$Tl_3PbBr_5 :Er^{3+}$ $10^{-40} \text{ cm}^6 \cdot s^{-1}$	$KPb_2Cl_5 :Er^{3+}$ $10^{-40} \text{ cm}^6 \cdot s^{-1}$	Rapport
$C_{DD}(^4I_{9/2}, ^4I_{15/2}) \rightarrow (^4I_{15/2}, ^4I_{9/2})$	0,95	1,19	1,25
$C_{DA}(^4I_{9/2}, ^4I_{11/2}) \rightarrow (^4I_{15/2}, ^4F_{3/2})$	0,48	2,54	5,3
$C_{DA}(^4I_{9/2}, ^4I_{13/2}) \rightarrow (^4I_{15/2}, ^4S_{3/2})$	0,44	1,00	2,27

Tableau V.3.4 – Comparaison des microparamètres de transfert obtenus dans $Tl_3PbBr_5 :Er^{3+}$ et $KPb_2Cl_5 :Er^{3+}$.

Il convient d'ajouter, dans le cas de transferts non-résonants assistés de phonons (non traité ici), la fréquence de phonon effective correspondante. Une tendance générale peut néanmoins être dégagée puisque les microparamètres de transferts sont plus importants dans le chlorure que dans le bromure, notamment pour les transferts

multiplets $^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$ et $^4S_{3/2}$ de 1,38, 1,11 et 1,56 ms, respectivement.

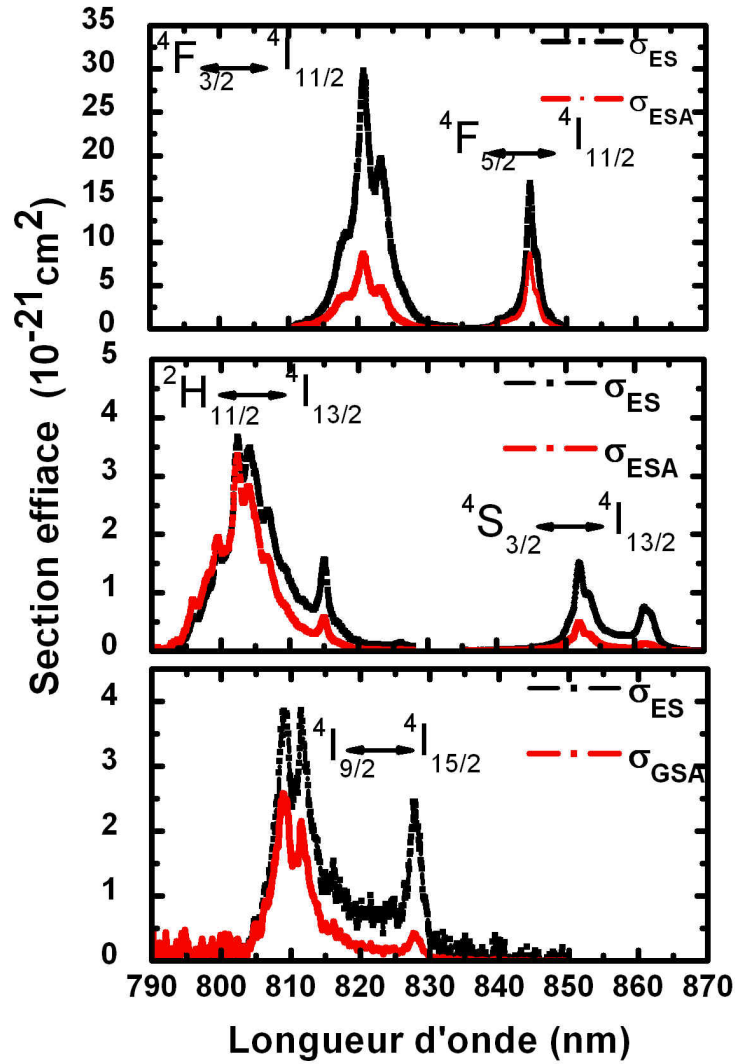


Figure V.3.6 – Spectres de sections efficaces d'absorption dans l'état fondamental $^4I_{9/2}$ et dans les états excités $^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$ et spectres de sections efficaces des émissions associées enregistrés autour de 800 nm.

donneur-accepteur C_{DA} . Les forces d'oscillateurs observées dans ces deux matrices étant voisines, l'origine de cette différence provient d'une modification de la résonance provoquée par :

- La diminution de la répulsion interélectronique et du couplage spin-orbite (effet "Néphélauxétique") provoquée par une meilleure délocalisation de l'électron ;
- Des forces de champ cristallin différentes.

De ce point de vue, l'utilisation d'un bromure apparaît plus favorable pour la réalisation du système laser envisagé. Par contre, si l'on souhaite réaliser un laser pompé par up-conversion, notamment pour émettre dans le bleu [18], il semble plus favorable d'utiliser un chlorure voire un fluorure [19].

4 Pertes par "up-conversion" et modélisation du système laser $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Er}^{3+}$ à $4,5 \mu\text{m}$

Nous allons à présent utiliser les microparamètres obtenus afin d'estimer les pertes provoquées par up-conversion. Nous ne présenterons ici que les résultats de modélisation obtenus sur la matrice $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Er}^{3+}$, un comportement similaire étant attendu dans le cas du bromure.

A partir des microparamètres, il est d'abord possible de remonter aux taux de transfert K_D et K_H (s^{-1}), lesquels représentent respectivement des probabilités de migration correspond à des processus purement diffusionnels ("diffusion model") et par saut aléatoire ("hopping model"). Dans le cadre de ces deux approches, les taux de transfert (s^{-1}) en question s'écrivent [3], [4] : dans le cas du modèle de saut :

$$K_H = \left[\pi \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{\frac{5}{2}} C_{DD}^{1/2} C_{DA}^{1/2} \right] N_A N_D$$

dans le cas du modèle de diffusion :

$$K_D = \left[\frac{16\pi^2}{3 \cdot 2^{3/4}} C_{DD}^{3/4} C_{DA}^{1/4} \right] N_A N_D$$

Ces deux expressions montrent que les taux de transfert sont proportionnels au produit des concentrations en ions donneurs et accepteurs. Par contre, les deux modèles diffèrent quant à la dépendance des taux de transfert associés vis-à-vis des microparamètres, ceci en raison d'une description microscopique différente de la migration de l'énergie [3]. A. Braud [5], dans le cadre de sa thèse, discute le domaine de validité de ces deux approches. Il dégage alors le domaine d'application de ces modèles. Il apparaît ainsi que :

- Si $C_{DD} \gg C_{DA}$ alors le modèle de saut est le modèle le mieux adapté ;
- Si $C_{DD} \ll C_{DA}$ alors le modèle de diffusion est le modèle le mieux adapté.

L'ordre de grandeur des microparamètres C_{DA} et C_{DD} étant voisin nous avons utilisé l'expression dérivée du modèle de saut¹. A partir des équations de population, il a été possible de modéliser l'influence des transferts d'énergie sur les populations. Pour modéliser ces transferts nous avons adapté à l'ion Er^{3+} le formalisme développé pour

¹Pour tester cette hypothèse, nous avons néanmoins comparé les résultats obtenus avec les deux approches. Une légère différence est observée, mais celle-ci n'apparaît pas significative car elle est largement comprise dans la barre d'erreur de détermination des microparamètres.

le Nd^{3+} par Maunier et al [12], [21]. Ce formalisme prend en compte les transferts directs (sans migration) et les transferts assistés par migration. Dans notre modèle nous avons tenu compte des huit premiers transferts décrits dans le tableau V.4.5. La migration de l'énergie C_{DD} du multiplet $^4\text{I}_{13/2}$ a été négligée car dans la gamme de temps de l'émission laser la population de ce multiplet reste faible. Par ailleurs, en toute rigueur, il faudrait réaliser la modélisation en fonction de la longueur du cristal z et du temps t . Cependant, la faible section efficace d'absorption indique que la répartition de la population excitée reste homogène sur toute la longueur du cristal. Nous nous sommes donc limités à la modélisation temporelle. Ces calculs de pertes par up-conversion ont été également réalisés pour deux formes d'impulsions différentes :

- Une impulsion en créneau afin de simuler un pompage diode quasi-continu ;
- Une impulsion gaussienne afin de simuler un pompage par un laser déclenché ($\text{LiCAF}:\text{Cr}^{3+}$).

4.1 Influence de la concentration en ion Er^{3+}

Dans un premier temps, nous avons voulu tester l'influence de la concentration en ions dopants sur les pertes provoquées par up-conversion. Lorsque la concentration s'accroît, on observe une augmentation relative des pertes. Cependant, cette variation reste faible devant l'augmentation de la population dans le niveau émetteur. Ce comportement provient de la faible section efficace d'absorption du système qui place le système loin du régime de saturation. En outre, la figure V.4.1 (droite) montre que l'influence des pertes augmentent au cours du temps. En effet, aux temps courts seuls le multiplet $^4\text{I}_{9/2}$ est peuplé, seul les processus de relaxation croisées à partir de ce multiplet sont donc possibles. A mesure que le temps augmente, la population des multiplets de plus basse énergie augmente, favorisant ainsi de nouveaux transferts d'énergie. Cet effet peut devenir important puisque l'on voit figure V.4.1 (droite) qu'il peut entraîner une diminution relative de l'inversion de population de l'ordre de 7% pour une concentration en ions Er^{3+} de 15.10^{19} ions cm^{-3} . Dans le cas d'un fonctionnement laser en régime relaxé cette diminution de l'inversion de population est cependant réduite puisqu'à mesure que la concentration augmente le système atteint plus rapidement la condition de seuil.

En conclusion, le fonctionnement laser reste largement favorisé par une augmentation de la concentration puisque les pertes par up-conversion peuvent être négligées devant l'augmentation de l'inversion de population.

Paramètres	Valeur
Longueur d'onde d'excitation (nm)	800
Section efficace d'absorption (cm ²)	$0,2 \cdot 10^{-21}$
Puissance excitation (W)	19
Rayon de gorge ou waist (μm)	150
Forme de l'impulsion	Créneau rectangulaire
Largeur à mi-hauteur de l'impulsion de pompe (ms)	1,6
Transferts considérés dans les équations de population	$C_{DD} (^4I_{9/2}, ^4I_{15/2}) \rightarrow (^4I_{15/2}, ^4I_{9/2})$ $C_{DA} (^4I_{9/2}, ^4I_{9/2}) \rightarrow (^4I_{15/2}, ^4I_{9/2})$ $C_{DA} (^4I_{9/2}, ^4I_{11/2}) \rightarrow (^4I_{15/2}, ^4F_{3/2})$ $C_{DA} (^4I_{9/2}, ^4I_{13/2}) \rightarrow (^4I_{15/2}, ^4S_{3/2})$ $C_{DA} (^4I_{9/2}, ^4I_{13/2}) \rightarrow (^2H_{11/2}, ^4I_{15/2})$ $C_{DA} (^4I_{9/2}, ^4I_{9/2}) \rightarrow (^2H_{11/2}, ^4I_{13/2})$ $C_{DA} (^4I_{11/2}, ^4I_{9/2}) \rightarrow (^4I_{15/2}, ^4F_{3/2})$ $C_{DA} (^4I_{11/2}, ^4F_{9/2}) \rightarrow (^2H_{11/2}, ^4I_{13/2})$

Tableau V.4.5 – Paramètres utilisés lors de la modélisation.

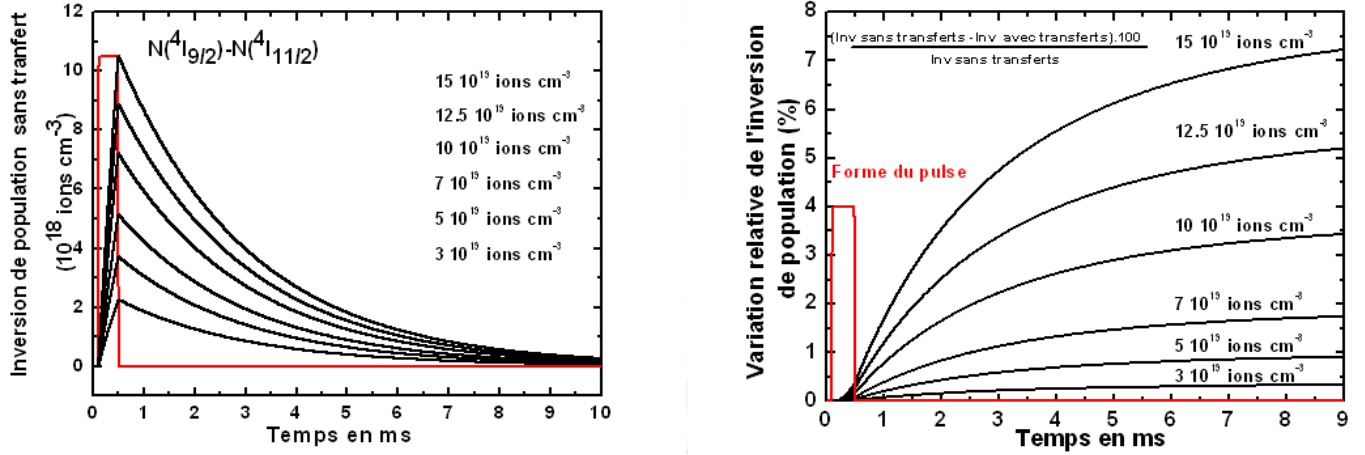


Figure V.4.1 – A gauche : Variation de l'inversion de population en l'absence de transferts d'énergie en fonction de la concentration en ions Er^{3+} . A droite : Variation relative de l'inversion de population en présence de transferts d'énergie.

4.2 Influence du profil de l'impulsion d'excitation

Nous avons envisagé différentes sources de pompage. En effet, autour de 800 nm, il est possible d'utiliser des diodes laser ou un laser impulsif (LiCAF : Cr^{3+}). Les densités d'énergie fournies par ces deux systèmes étant voisines, nous nous sommes intéressés à l'influence du profil temporel de pompage sur les pertes provoquées par up-conversion. Pour cela, nous avons comparé la variation de l'inversion de population obtenue pour une impulsion de 600 ns avec celle obtenue pour un créneau (super

gaussienne d'ordre élevé) de 1,6 ms. L'énergie de ces deux impulsions est identique et égale à 30 mJ.

Un agrandissement d'une partie de la courbe d'inversion de population obtenue est présenté figure V.4.2. Une excitation par une impulsion courte est plus favorable car elle permet de mettre un maximum d'ions dans l'état excité avant que l'effet de dépopulation par les transferts d'énergie n'apparaisse. Par conséquent, un pompage impulsionnel semble mieux adapté au système présentant d'importants transferts d'énergie. Dans notre cas, les pertes introduites par les transferts d'énergie sont faibles voire même négligeables. Le choix du mode de pompage devra donc plutôt tenir compte de critère comme la résistance du cristal aux puissances crêtes élevées ou de la compacité du système recherché.

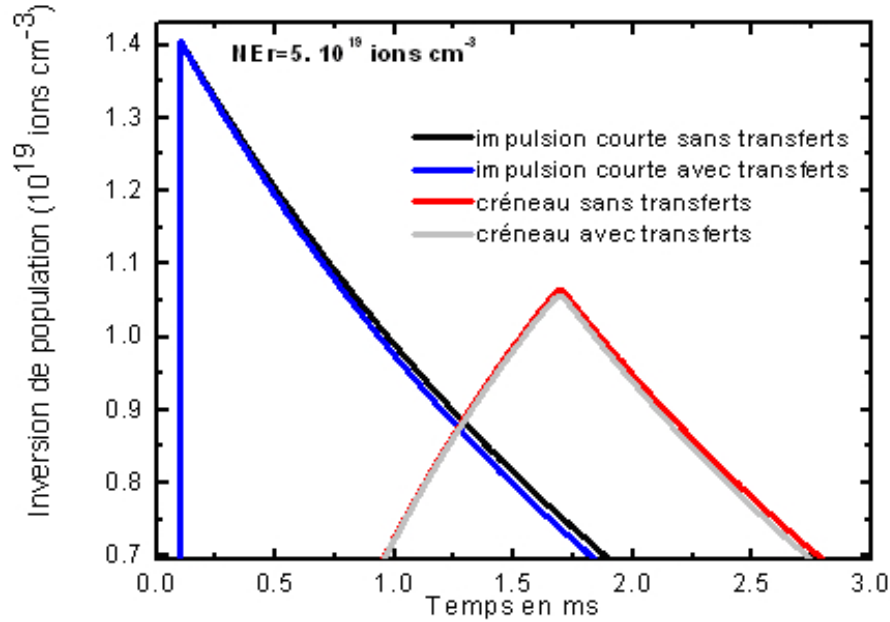


Figure V.4.2 – Variations de l'inversion de population pour des impulsions de pompage de 600 ns et de 1,6 ms.

4.3 Bilan sur les mécanismes de transfert d'énergie

Dans cette partie, nous avons étudié les transferts d'énergie dans deux matrices dopés Er^{3+} . Les faibles fréquences de phonons des deux matrices cristallines considérées conduisent à des temps de vie importants, favorables aux processus de transfert d'énergie et d'absorption dans les états excités. Nous avons donc entrepris la caractérisation de ces différents transferts par des mesures spectroscopiques permettant l'estimation des différentes sections efficaces d'absorption dans les états excités, à partir desquelles il a été possible de remonter aux microparamètres de transfert. Ces mesures ont permis de montrer qu'il n'existait pas d'absorption dans l'état excité du

multiplet émetteur $^4I_{9/2}$ à la longueur d'onde de pompage.

Nous avons aussi pu mettre en évidence une importante valeur de section efficace d'absorption dans l'état excité correspondant au niveau terminal de la transition laser ($^4I_{11/2}$). Cette importante section efficace offre peut-être une possibilité pour améliorer les performances du laser en envoyant un second laser dont l'émission est centrée à la longueur d'onde maximal de cette absorption $^4I_{11/2} \rightarrow (^4F_{3/2}, ^4F_{5/2})$.

Enfin, cette étude a aussi révélé que les pertes par transfert d'énergie peuvent être négligées dans le système $KPb_2Cl_5 :Er^{3+}$, un comportement similaire étant attendu pour la matrice $Tl_3PbBr_5 :Er^{3+}$.

4.4 Section efficace de gain et taux d'inversion

Le système laser basé sur l'ion Er^{3+} est un système 4-niveaux. Cependant, en raison d'un temps de vie plus important du niveau terminal laser, les processus d'absorption à la longueur d'onde laser ne peuvent être négligés, surtout si l'on souhaite la réalisation d'un laser quasi continu. Il est alors intéressant d'étudier la section efficace de gain g en fonction du taux d'inversion de population $\beta = N(^4I_{9/2}) / (N(^4I_{9/2}) + N(^4I_{11/2}))$, car cela permet, en particulier, de déterminer les longueurs d'onde pour lesquelles il est possible d'observer l'effet laser. La section efficace de gain est donnée par la relation [20] :

$$g(\lambda) = \beta \cdot \sigma_{es}(\lambda) - (1 - \beta) \cdot \sigma_{esa}(\lambda) \quad (V.4.1)$$

où σ_{es} et σ_{esa} représentent respectivement la section efficace d'émission et la section efficace d'absorption à la longueur d'onde laser. Ces courbes sont représentées figure V.4.3 pour des spectres d'émission non polarisé (sachant que cette transition infrarouge est peu sensible à la polarisation). Comparons à présent cette figure de gain avec les résultats expérimentaux obtenus par exemple par Bowman et al [22]. Cette équipe a observé des oscillations laser à 4,42, 4,53 et 4,67 μm . Il est intéressant de constater que les deux premières valeurs (4420 et 4530 nm) correspondent bien à des maxima de gain. On a donc un bon accord entre nos mesures spectroscopiques et les données laser. L'observation du troisième pic laser est plus problématique puisqu'il ne correspond pas à un maximum de gain. Il s'agit probablement d'un artefact expérimental, soit dans l'enregistrement de notre spectre d'émission, soit dû à un résidu d'absorption atmosphérique. Un tel processus a d'ailleurs déjà été observé dans le même matériau dopé par l'ion Dy^{3+} .

Par ailleurs, il est également possible de calculer le taux d'inversion minimum β_{min} nécessaire pour faire laser le système à une longueur d'onde donnée (on suppose que les pertes sont nulles) par la formule [20] :

$$\beta_{min}(\lambda) = \frac{\sigma_{esa}(\lambda)}{\sigma_{es}(\lambda) + \sigma_{esa}(\lambda)}$$

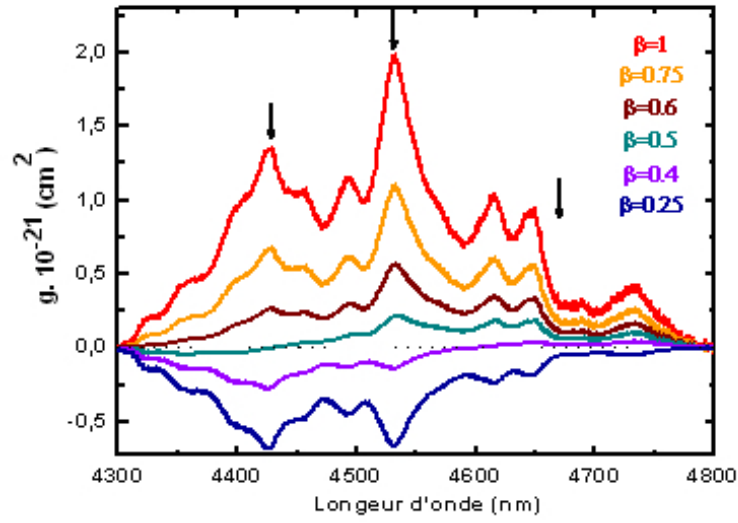


Figure V.4.3 – Section efficace de gain effective autour de 4500 nm de $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$. Les flèches indiquent les transitions laser observées par Bowman[22].

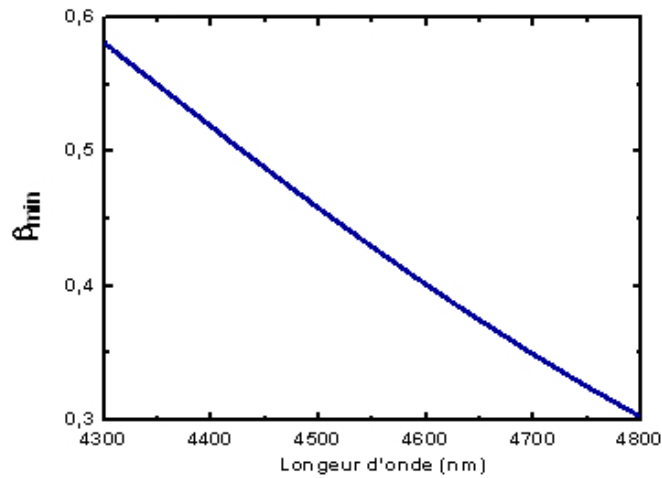


Figure V.4.4 – Taux d'inversion minimum conduisant à un gain net différent de 0.

On peut voir (figure V.4.4) que l'effet laser aux grandes longueurs d'onde nécessite un taux d'inversion plus faible. On peut donc s'attendre à observer au cours du fonctionnement laser en régime relaxé un décalage en fréquence vers ces plus grandes longueurs d'onde (on suppose que l'on utilise des miroirs à coefficients de réflexion constants). Par ailleurs, comme l'éclatement des sous-niveaux Stark est faible dans les chlorures (faible décalage de Stokes), la variation de β_{min} est modérée.

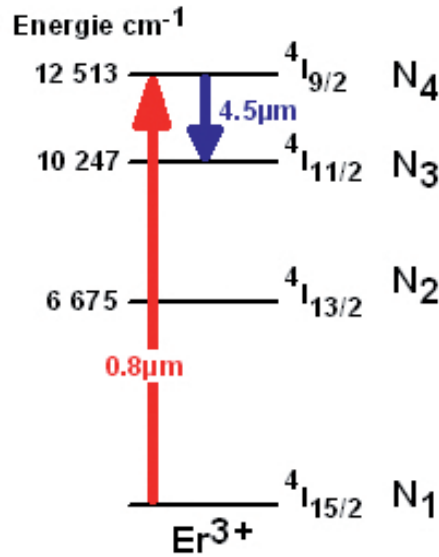


Figure V.4.5 – Niveau d'énergie pris en compte dans le modèle laser. La flèche rouge indique l'absorption (σ_{GSA}) et la flèche bleue la transition laser (σ_{es})

4.5 Modélisation du système laser

Pour que le système laser se mette à fonctionner, il est indispensable que le gain dépasse les pertes introduites par la transmission du coupleur de sortie et par tous les autres mécanismes regroupés sous le terme générique de pertes intra-cavité (noté ici δ). La condition de seuil est atteinte lorsque le gain compense strictement l'ensemble de ces pertes de la cavité.

Afin d'avoir une idée de la dynamique du fonctionnement et de la condition de seuil de ce laser, nous avons réalisé une modélisation temporelle du système en utilisant un modèle d'équations de populations et une méthode de résolution de Runge-Kutta d'ordre 4 à pas adaptatif. En effet, il est possible de modéliser le fonctionnement laser en utilisant un système d'équations différentielles ordinaires couplées simulant d'une part, la variation de population des différents multiplets et d'autre part, la variation du flux de photons intra-cavité. La simplicité de ce modèle associé au manque de certaines données expérimentales, ne nous permettent pas sans doute de déterminer des valeurs numériques absolument fiables². Cette modélisation permet cependant de dégager des tendances sur les paramètres clefs du système laser .

Le système d'équation utilisé est présenté ci dessous :

²L'incertitude sur les effets thermiques et leurs conséquences sur les pertes intra-cavité (surtout à la longueur d'onde laser) par exemple ne sont pas connues. Or, ce système présentant un faible gain est vraisemblablement très sensible à ce type de perte, de telle sorte que des variations importantes entre expérience et calcul peuvent être attendues.

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{c.2}{l.n} \left[(N_4(t). \sigma_{es} - N_3(t) \sigma_{esa}) . d - \frac{\delta}{2} \right] . \phi(t) + N_4(t) \frac{\beta_{43}}{\tau_4} . 0,001$$

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = \sum_{1 < i < 4} \frac{N_i(t) \beta_{i1}}{\tau_i} - P_{pompage}(t) \frac{1 - e^{-(N_1(t) . \sigma_{gsa} . d)}}{\hbar . S . d . \nu_p}$$

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \sum_{2 < i < 4} \frac{N_i(t) \beta_{i2}}{\tau_i} - \frac{N_2(t)}{\tau_2}$$

$$\frac{dN_3(t)}{dt} = \sum_{3 < i < 4} \frac{N_i(t) \beta_{i3}}{\tau_i} - \frac{N_3(t)}{\tau_3} + (N_4(t) . \sigma_{es} - N_3(t) \sigma_{esa}) . \phi_0(t)$$

$$\frac{dN_4(t)}{dt} = - \frac{N_4(t)}{\tau_4} - (N_4(t) . \sigma_{es} - N_3(t) \sigma_{esa}) . \phi_0(t) + P_{pompage}(t) \frac{1 - e^{-(N_1(t) . \sigma_{gsa} . d)}}{\hbar . S . d . \nu_p}$$

La signification des différents symboles est explicitée ci-dessous :

- ϕ : flux de photon intra-cavité ;
- N_i : population du niveau i (figure V.4.5) ;
- τ_i : temps de vie du niveau i ;
- β_{ij} : rapport de branchement de la transition $i \rightarrow j$;
- σ_{gsa} : section efficace d'absorption de la transition ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$;
- σ_{es} : section efficace d'émission de la transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$;
- σ_{esa} : section efficace d'absorption dans l'état excité de la transition ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$;
- $P_{pompage}$: rayonnement de pompage de fréquence ν_p focalisé sur l'échantillon sur une surface S ;
- $\delta = L + T$: les pertes intra-cavités par un aller-retour, T étant la transmission du miroir de sortie de la cavité laser et L la somme des pertes par aller-retour dans la cavité autre que cette fuite par transmission ;
- d : longueur du cristal ;
- l : longueur de la cavité.
- $S = \pi w^2$: sections du mode de pompage et du mode laser (supposés identiques) associées au rayon gorge (waist) w .

La première équation correspond à la variation du flux de photons à la longueur d'onde laser, le dernier terme étant un terme additionnel d'émission spontanée indispensable pour faire démarrer le système. Les quatre autres équations correspondent à la variation de population des quatre premiers multiplets de l'ion Er^{3+} , i.e. ${}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$ et ${}^4\text{I}_{9/2}$.

La modélisation a d'abord été faite en utilisant les conditions expérimentales utilisées par Bowman et al [22], à savoir une puissance de pompage crête de 19 W, une durée d'impulsion de pompage de 500 μ s, un rayon de gorge égal à 150 μ m et une transmission du miroir de sortie $T = 1.5$ %.

Une première incompréhension est alors apparue au sujet de la densité totale d'ions Er^{3+} , 2 % molaire, annoncée dans la communication en question [22].

Une concentration molaire de 2 % en effet est proche de la valeur limite d'insertion dans la matrice de KPb_2Cl_5 . D'autre part, compte-tenu de la section efficace d'absorption à la longueur de pompage, cette concentration ne correspond pas du tout à celle que l'on peut déduire du pourcentage de rayonnement de pompage absorbé, environ 4 %, annoncé dans la communication de Bowman et al. Une concentration de 2 % molaire devrait conduire à une absorption du rayonnement de pompage de 15 %. Le pourcentage d'absorption annoncé de 4 % nous semblant une valeur fiable, puisqu'il s'agit d'une quantité facile à mesurer, nous avons supposé que Bowman et al. avait fait une erreur dans la valeur de la densité d'ions annoncées. Une absorption de 4 % à 800 nm correspondrait en fait à une densité d'ions de l'ordre de 0.65 % molaire (3.10^{19} ions.cm $^{-3}$).

Nous avons alors poursuivi la modélisation en utilisant le même type de cavité que celle de Bowman (longueur du cristal, longueur de cavité, rayon de gorge, puissance de pompage crête) mais un taux de dopage plus vraisemblable de 5.10^{19} ions.cm $^{-3}$, nos propres paramètres spectroscopiques, ainsi que des durées de pompage et des valeurs de pertes par aller-retour variables. Ces conditions sont reportées dans le tableau V.4.6. Quelques uns des résultats obtenus à partir d'une durée de pompage de 3 ms et pour différents taux de dopage sont représentés dans la figure V.4.6. En accord avec les résultats expérimentaux de Bowman et al, le fonctionnement laser obtenu est un fonctionnement classique de laser relaxé avec un nombre de pics de relaxation (spikes) et un temps d'établissement de l'effet laser fonctions du degré de puissance de pompage absorbée, donc du taux d'inversion de population atteint. Ainsi, plus le taux de dopage augmente, plus la quantité de rayonnement absorbé est importante, et plus le laser démarre rapidement et plus les impulsions sont énergétiques. La figure V.4.6 représente le fonctionnement laser attendu pour des concentrations en ions Er^{3+} pouvant aller jusqu'à 2.10^{20} ions.cm $^{-3}$ (environ 4 % molaire), ceci dans l'hypothèse où il serait possible d'incorporer une telle quantité d'ions dans les cristaux, ce qui n'est pas possible actuellement, la limite, comme mentionné plus haut, étant plutôt de l'ordre de 2 % molaire.

Nous avons donc entrepris de regarder l'influence de ces durées de pompage sur le fonctionnement laser.

Paramètres	Symbole	Valeur numérique*
Longueur du cristal	d	0,6 cm
Longueur de la cavité	l	0,8 cm
Rayon de gorge	w	150 μm
Transmission du coupleur de sortie	T	1,5 %
Pertes totales pour un aller-retour	δ	1,5 %
Densité Er^{3+}	N_{tot}	$5 \cdot 10^{-19}$
Section efficace au pic d'absorption	σ_{gsa}	$2 \cdot 10^{-21}$
Section efficace au pic d'émission laser	σ_{es}	$1,9 \cdot 10^{-21}$
Section efficace au pic de réabsorption à la longueur d'onde laser	σ_{esa}	$1,55 \cdot 10^{-21}$
Longueur d'onde de pompage		800 nm

Tableau V.4.6 – Paramètres utilisés lors de la modélisation. *Toute modification d'une de ces valeurs sera précisée dans le texte.

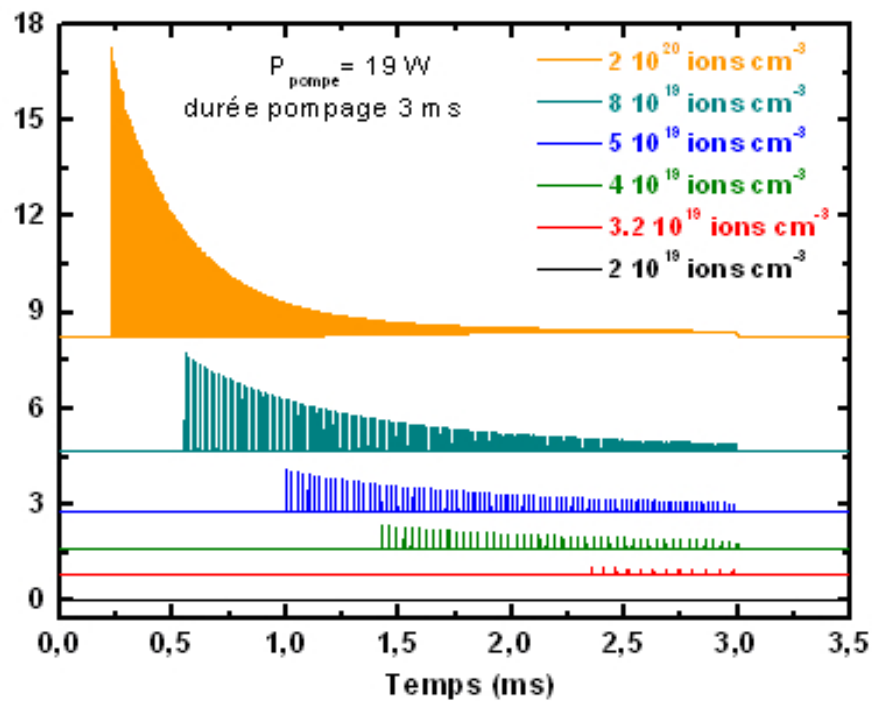


Figure V.4.6 – Fonctionnement du laser en régime relaxé.

4.6 Influence de la durée du pompage optique

Comme nous l'avons déjà mentionné, la diversité des sources autour de 800 nm nous permet d'envisager deux principaux type de pompage optique. Le premier est basé sur l'utilisation de diode laser fonctionnant en régime quasi-continu tandis que le second peut mettre à profit les puissances crêtes importantes pouvant être obtenues à partir d'un laser LiCAF :Cr³⁺ auto-déclenché pompé par lampe flash [23]. Nous avons donc entrepris la comparaison de ces deux mode de pompage. Pour pouvoir effectuer cette comparaison, nous avons imposé la même énergie par impulsion pour ces deux sources laser. Les résultats, présentés figure V.4.7, soulignent deux types de comportement distincts. En effet, un pompage diode aboutit à un régime relaxé amorti sur toute la durée du pulse excitateur tandis qu'un pompage par une impulsion courte aboutit à un nombre limité de pulses présentant d'importantes puissances crête. Notons que l'énergie par impulsion de pompage est d'environ 1,5 fois plus importantes pour le système pompé par des impulsions courtes. On peut donc entrevoir ici deux manières de faire fonctionner le laser en fonction de l'application souhaitée.

Enfin, le temps de vie important du niveau émetteur permet de pouvoir réaliser le peuplement sur plusieurs millisecondes. Nous avons voulu voir l'influence de la durée du pompage diode sur les oscillation laser. Pour cela, nous avons fait varier la durée de l'impulsion excitatrice en maintenant son énergie constante (figure V.4.8). On s'aperçoit alors qu'il est possible de faire fonctionner le système laser de façon relaxé avec des diodes de puissances modérées à condition d'allonger la durée de l'impulsion. Cette modélisation a aussi permis de montrer qu'il était envisageable de pomper ce système à l'aide d'un laser titane saphir délivrant 1 W à 800 nm (laser disponible au laboratoire) à condition de pouvoir focaliser le faisceau sur environ 34 μm . Un tel dispositif, s'il ne présente que peu d'intérêt en terme applicatif, devrait par contre permettre de mieux appréhender le fonctionnement de ce laser, et donc, in fine, de l'optimiser.

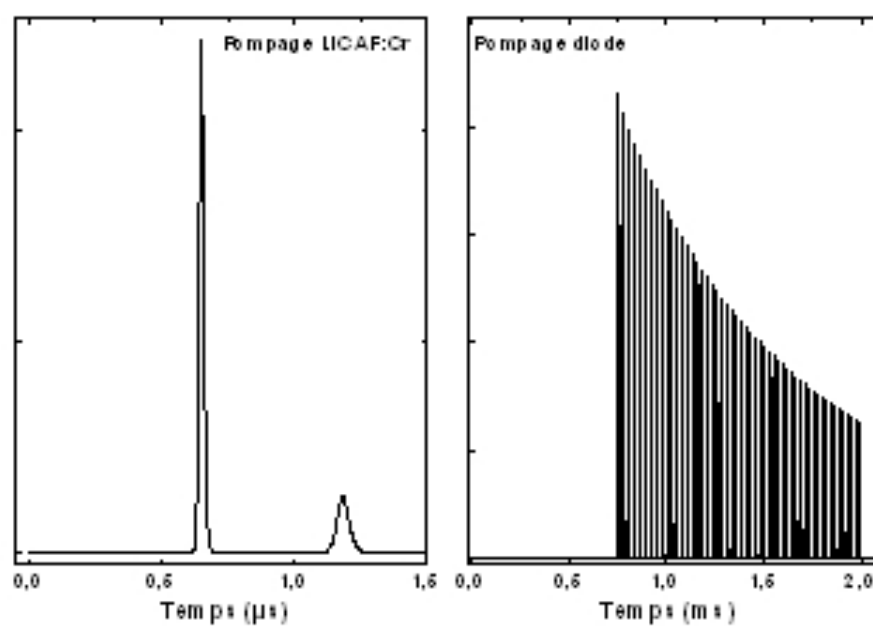


Figure V.4.7 – Comparaison de l'émission laser obtenue dans le cas d'un pompage impulsionnel court (LiCAF) ou d'un pompage quasi continu (diode laser). L'énergie par impulsion de ces deux sources de pompage présente la même valeur (3,8 mJ). Le pompage impulsionnel apparaît plus efficace que le pompage diode puisque l'énergie laser en sortie est 1,5 fois plus élevée.

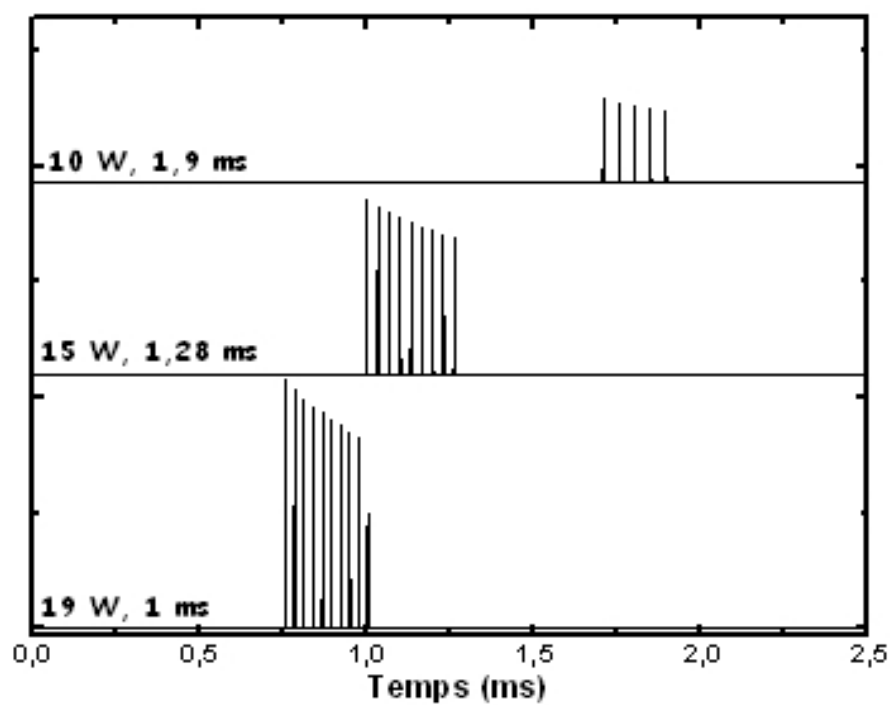


Figure V.4.8 – Variation de l'émission laser obtenue en fonction de la durée de l'impulsion de pompage, l'énergie de pompage étant maintenue constante, égale à 1,9 mJ.

Nous allons maintenant regarder l'influence d'une seconde excitation laser centrée à la longueur d'onde d'absorption dans l'état excité du niveau terminal du laser.

4.7 Influence du dépeuplement du niveau terminal par un second laser

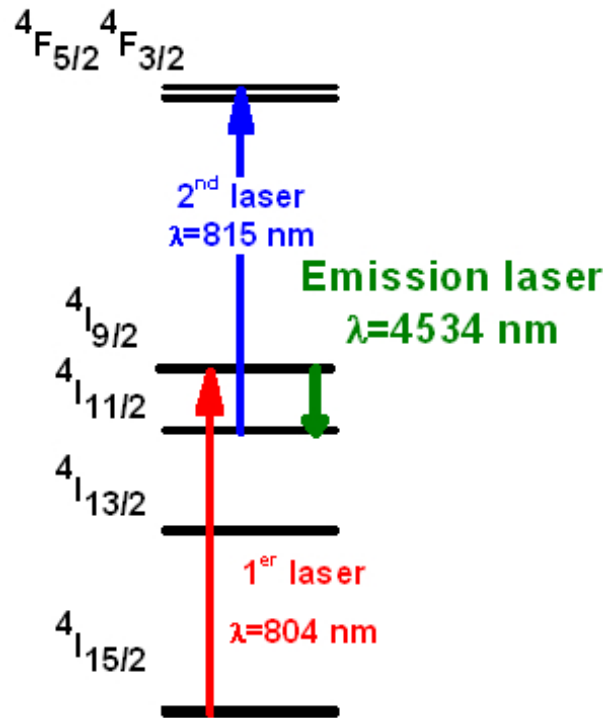


Figure V.4.9 – Schéma de principe de la double excitation laser mettant à profit l'importante section efficace d'absorption dans l'état excité du multiplet $^4I_{11/2}$.

Nous avons ensuite modélisé l'influence d'une seconde impulsion laser dépeuplant le multiplet $^4I_{11/2}$ niveau terminal de la transition laser (figure V.4.9). Cette double excitation devrait favoriser l'inversion de population en mettant à profit l'importante section efficace d'absorption dans l'état excité du multiplet terminal de la transition laser autour de 800 nm (voir partie V.3.4 V.2.10). Les deux dispositifs suivants ont été imaginés :

- Le premier repose sur l'utilisation de deux diodes émettant respectivement à 800 nm (peuplement du niveau émetteur $^4I_{9/2}$) et à 815 nm (dépeuplement du niveau terminal $^4I_{11/2}$), ces deux diodes pouvant être décalées temporellement l'une par rapport à l'autre.
- Le second est basé sur un pompage diode analogue au système précédent tandis que le dépeuplement du multiplet $^4I_{11/2}$ est réalisé par un laser impulsif présentant une puissance crête importante.

Nous allons tout d'abord décrire les résultats obtenus pour le premier système. Dans notre modèle nous avons simulé ces deux impulsions par des super gaussiennes d'ordre élevé tendant vers une impulsion carrée (évite les discontinuités). Un exemple de résultat est présenté figure V.4.10. Sur cette figure, on peut voir que la présence du second pulse excitateur augmente l'intensité des oscillations laser. La position temporelle de ce second pulse apparaît importante, puisque son efficacité augmente à mesure qu'il s'effectue tardivement. Ce comportement se comprend d'ailleurs aisément en raisonnant sur la population du niveau terminal de la transition laser. En effet, le faible rapport de branchement de cette transition laser $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, de l'ordre du pourcent, aboutit à un peuplement négligeable du multiplet $^4I_{11/2}$. Par conséquent, le dépeuplement d'une fraction de cette faible population entraîne des variations négligeables du comportement du laser. En revanche, cette population augmente rapidement à mesure que le système présente des oscillations laser. L'effet du second laser permet alors de favoriser l'inversion de population. L'augmentation de l'énergie obtenue par ce dispositif, de l'ordre de 10 %, apparaît cependant modeste au vue des difficultés expérimentales qu'il requiert (recouvrement des faisceaux, en particulier).

Nous avons enfin testé l'effet d'un dépeuplement par une impulsion courte ($1 \mu s$). Comme l'illustre la figure V.4.11, la présence de ce second laser augmente abruptement l'inversion de population. Le système se met alors immédiatement à laser et émet quelques impulsions présentant des puissances crêtes importantes. En effet, la puissance crête importante de cette seconde excitation permet de dépeupler plus efficacement le multiplet terminal. Il est alors possible d'exacerber une ou deux relaxations laser. Comme dans le cas précédent, l'efficacité de ce processus augmente avec la population du multiplet terminal de la transition laser. Cependant, contrairement au cas précédent, ce schéma de double pompage n'aboutit pas à une augmentation de l'énergie moyenne par impulsion d'excitation. En effet, comme l'indique la figure V.4.11, ce second pulse entraîne une diminution de la fréquence des oscillations lasers. Le principal effet de ce second pulse d'excitation est donc d'augmenter la puissance crête de quelques impulsions sans modifier l'énergie moyenne globale du train d'impulsions.

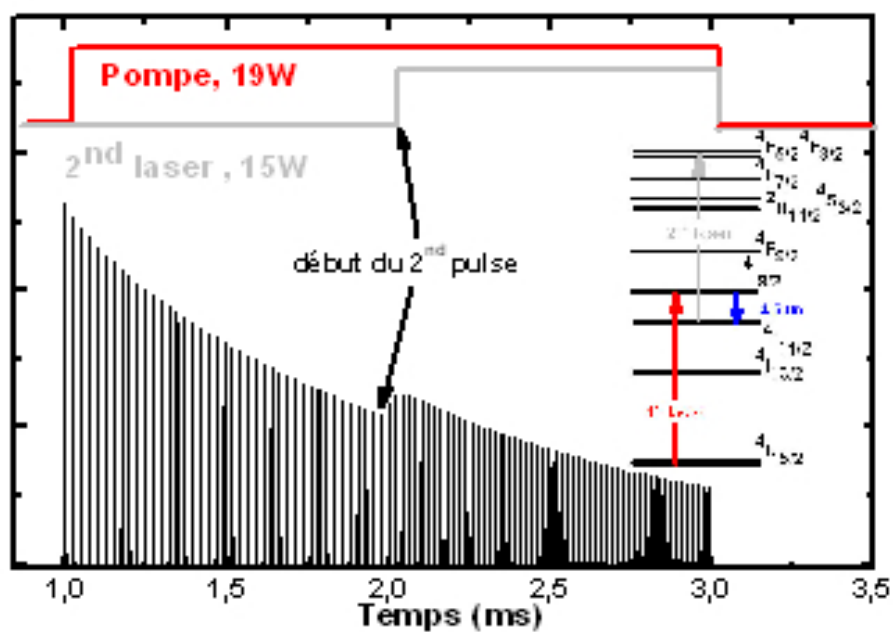


Figure V.4.10 – Effet sur le fonctionnement laser d’une seconde excitation centrée à 815 nm (10 W, 1 ms) dépeuplant le multiplet terminal de la transition laser ($4I_{11/2}$). Le début de ce second pulse est indiqué par une flèche. Dans cette modélisation, les pertes intra-cavités ont été prises égales à la transmission du coupleur de sortie (1,5 %) et le laser principal est une diode quasi continue (19 W, 2 ms).

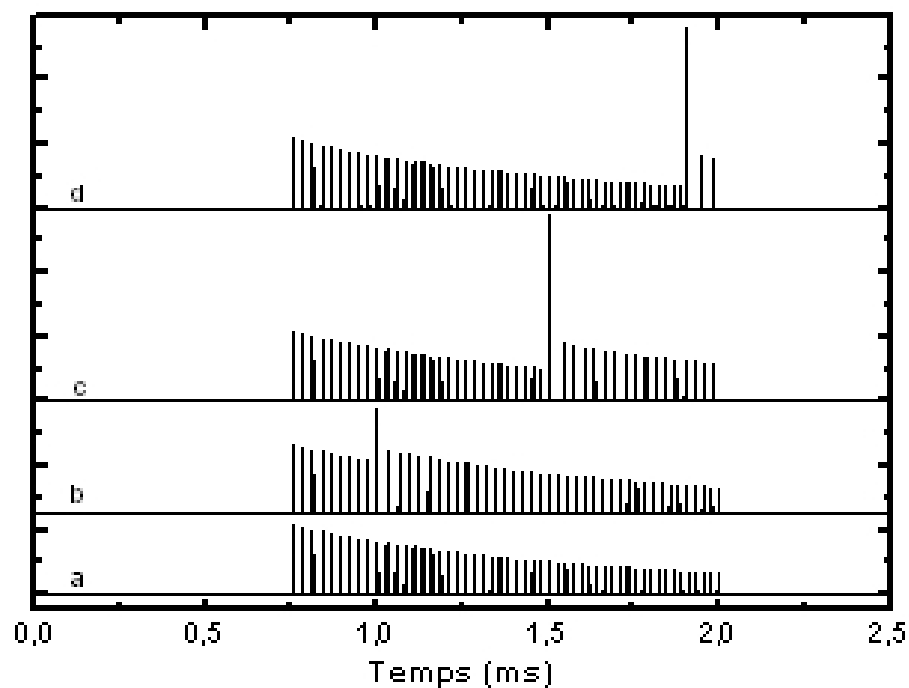


Figure V.4.11 – Influence sur le fonctionnement laser d’une seconde impulsion laser courte (10 mJ, 1 μ s) centré à 815 nm dépeuplant le multiplet terminal de la transition laser ($^4I_{11/2}$). a correspond au cas standard, où le système est excité par un seul type de laser (19 W, 2 ms). b, c et d sont les résultats obtenus pour une seconde excitation placée à des temps différents. Dans cette modélisation, les pertes intra-cavités ont été prise égales à la transmission du coupleur de sortie (1,5 %).

5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les différents mécanismes d'up conversion de l'ion Er^{3+} . Pour cela nous avons déterminé les sections efficaces d'absorption autour de 800 nm des différents multiplets de l'ion Er^{3+} par des mesures résolues en temps nous permettant via les méthodes de Füchtbauer-Ladenburg et de réciprocité de remonter aux sections efficaces d'absorption dans les états excités. Les sections efficaces obtenues semblent indiquer qu'un pompage autour de 800 nm (au pic d'absorption) n'entraîne pas de pertes par absorption dans l'état excité. Par ailleurs, il a aussi été possible de mettre en évidence l'importante section efficace d'ESA, 10^{-20} cm^2 , du multiplet $^4\text{I}_{11/2}$ (niveau terminal de la transition laser).

Nous avons alors entrepris de modéliser l'influence de ces transferts en utilisant un modèle simple basé sur les équations de populations. Il est alors apparu que ces pertes par up-conversion peuvent être négligées dans notre cas.

Enfin, la modélisation temporelle du système laser nous a permis d'estimer les différents paramètres clefs jouant sur le mode de fonctionnement de ce laser. En effet, dans tous les cas nous avons obtenu un fonctionnement en régime relaxé et il semble que ce système ne puissent pas aboutir à un fonctionnement quasi continu. Par ailleurs, ce modèle a aussi permis de déterminer l'influence du pompage sur le mode de fonctionnement. En effet, un pompage par des impulsions courtes se traduit par quelques oscillations lasers présentant des puissances crêtes élevées tandis qu'un pompage quasi continu aboutit à un fonctionnement relaxé amorti. L'influence d'un second pulse laser d'excitation a aussi été étudié. Cette solution permettrait d'augmenter légèrement la puissance moyenne des impulsions de ce laser. Cependant, la complexité de ce type de système à deux lasers (synchronisation, alignement) semble indiquer, au vu du bénéfice apporté, qu'il ne s'agit pas d'une solution envisageable. Il reste désormais à confirmer notre modèle. Cela ne pourra être effectué qu'à partir des tests lasers.

Bibliographie

- [1] a) F. Auzel, " Contribution à l'étude spectroscopique de verres dopés avec Er^{3+} pour obtenir l'effet laser." Ann. Télécom. (Paris), 24, 1969, p. 199
 b) F. Auzel "Application des transferts d'énergie résonnants à l'effet laser de verres dopés avec Er^{3+} ". Comp. Rend. Acad. Sc. Paris 262 (1966) p 1016
- [2] A.D. Soita "Piégeage radiatif dans des matériaux dopée Er^{3+} " Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (2006)
- [3] Quelques travaux sélectionnés parmi la vaste littérature des transferts d'énergie
 - a) M. Inokuti et F. Hirayama " Influence of energy tranfer by the exchange mechanism on donor luminescence" J. of Chem. Phys. 43 (1965) p 1978
 - b) W.J.C. Grant " Role of rate equations in the theory of luminescence energy transfer" Phys. Rev. B 4 (1971) p 648
 - c) M.J. Weber " Luminescence decay by energy migration and transfer : Observation of diffusion limited relaxation" Phys. Rev. B 4 (1971) p 2932
 - d) A.I. Burhstein " Hopping mechanism of energy transfer" Sov. JETP Jour. 35 (1972) p 882
 - e) R.K. Watts "Energy transfer phenomema " dans " Optical properties of ions in solids" Editeur B. Di Bartolo (1974)
 - f) D.L. Huber " Fluorescence in the presence of traps" hys. Rev. B 20 (1979) p 2307
 - g) B. Henderson et G.F. Imbusch " Optical Spectroscopy of inorganic solids" Oxford Science publications (1989)
 - h) S.R. Rotman, E. Luria "Practical models for energy transfer between ions in solids" Opt. Mater. 5 (1996) p 1
- [4] a) Y.K. Voronko, T.G. Momedov et al. " Inverstigation of nature of nonradiative excitation-energy relaxation in condensed media with a high activator concentration" Sov. Phys. JETP 44 (1976) p 251
 b) J.A. Caird, A.J. Ramponi, P.R. Staver "Quantum efficiency and excited-states relaxation dynamics in neodymium-doped phosphate laser glasses" J. Opt. Soc. Am. B 8 (1991) p 1391
 c) S.A. Payne, G.D. Wilke, L.K. Smith, W.F. Krupke "Auger up-conversion losses in Nd doped laser glasses" Opt. Com. 111 (1994) p 263
- [5] A. Braud "'Caractéristique spectroscopique et émission de l'ion Tm^{3+} à 1,5 μm dans les fluorures" Thèse de l'Université de Caen Basse Normandie (1999)
- [6] Par exemple :
 - a) H.G. Gudel et M. Pollnau "Near-infrared to visible photon upconversion processes in lanthanide doped chloride bromide and iodide lattice" J. of Allo. and Comp. 303-304 (2001) p 307
 - b) M.P. Hehlen, K. Kramer, H.U. Gudel "Upconversion in Er^{3+} -dimer systems :

- Trends within the series $Cs_3Er_2X_9$ ($X=Cl, Br, I$)", Phys. Rev. B 49 (1994) p 12 475
- c) S. R. Lüthi, M. Pollnau, H.U. Gudel, M.P. Hehlen " Near-infrared to visible upconversion in Er^{3+} doped $Cs_3Lu_2Cl_9$, $Cs_3Lu_2Br_9$ and $Cs_3Lu_2I_9$ excited at 1,54 μm ", Phys. Rev. B 60 (1999) p 62
- d) P. Egger et J. Hulliger " Optical materials for short wavelength generation" Coord. Chem. Rev 183 (1999) p 101
- [7] R. Balda, A. J. Garcia-Adeva, M. Voda, J. Fernandez, "Upconversion processes in Er^{3+} -doped KPb_2Cl_5 ", Phys. Rev. B 69 (2004) p 205 203
- [8] T. Riedener, P. Egger, J. Hulliger, H.U. Gudel " Upconversion mechanisms in Er^{3+} doped BaY_2Cl_7 ", Phys. Rev. B 56 (1997) p 1800
- [9] T. Förster "Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz", Ann. Phys. 55 (1948) p 25
- [10] D.L. Dexter "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids", J. Chem. Phys. 21 (1953) p 836
- [11] P. Leboulanger "Mesure d'absorption dans les états excités de l'ion Er^{3+} dans les matériaux solide", Thèse de l'Université de Caen Basse Normandie (1998)
- [12] J.L. Doualan, C. Maunier, D. Descamps, J. Landais, R. Moncorgé "Excited-state absorption and up-conversion losses in the Nd-doped glasses for high-power lasers", Phys. Rev. B 62 (2000) p 4459
- [13] N.J. Condon, S.O'Connor, S.R. Bowman "Growth and characterization of single crystal $Er^{3+} : KPb_2Cl_5$ as a mid-infrared laser material", J. of Cryst. Growth 291 (2006) p472
- [14] L. V. G. Tarelho, L. Gomes, I.M. Ranieri "Détermination of microscopic parameters for nonresonant energy-transfert processes in rare earth doped crystal" Phys Rev B (1997)
- [15] A. Brenier "Fluorescence mechanisms in Tm^{3+} singly doped and Tm^{3+} , Ho^{3+} doubly doped indium-based fluoride glasses" Phys. Rev. B 41 (1990) p 5364
- [16] D.A. Zubenko, M.A. Noginov, D.A. Smirov, I.A. Scherbakov "Different mechanisms of nonlinear quenching of luminescence", Phys. Rev. B 55 (1997) p 8881
- [17] V.K. Bogdanov, D.J. Booth, W.E.K. Gibbs, J.S. Javorniczky, P.J. Newman, D.R. MacFarlane "Population dynamics in Er^{3+} -doped fluoride glasses", Phys Rev B 63 (2001) p 205 107
- [18] R. Burlot-Loison M. Pollnau, K. Kramer, P. Egger, H.U. Gudel "Laser-relevant spectroscopy and upconversion mechanisms of Er^{3+} in BaY_2Cl_7 pumped at 800 nm" J. Opt. Soc. Am. B 17 (2000) p. 2055
- [19] D. Pecile " De l'influence de la matrice sur l'addition de photon par transfert d'énergie dans les couples Yb^{3+} - Er^{3+} et Yb^{3+} - Tm^{3+} ", Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie
- [20] R. Moncorgé "Current topics in Rare-Earth solid state lasers" chapitre 6 du livre " Spectroscopic properties of rare earths in optical materials" Springer (2005)
- [21] C. Maunier "Pertes optiques et émission laser de matériaux dopé Nd^{3+} pour des applications diverses" Thèse de l'Université de Caen Basse Normandie (2001)

- [22] S.R. Bowman, S.K. Searles, et al. "New mid-IR laser based on an erbium activated low phonon energy crystal" in " Trends in Optics and Photonics " vol. 50 (2001), C. Marshall (ed.) (OSA, Washington DC)
- [23] a) B.C. Weber and A. Hirth "Efficient single pulse emission with sumicrosecond duration from a Cr :LiSAF laser" Opt. Comm. 128 (1996) 158-165
b) B.C. Weber and A. Hirth "Présentation of a new and simple technique of Q-switching with a LiSAF :Cr oscillator" Opt. Comm. 149 (1998) 301-306

Chapitre VI

Spectroscopie de l'ion Pr^{3+} dans les
cristaux de KPb_2Cl_5 , Tl_3PbBr_5 et
 CsCdBr_3

Table des matières

Introduction et problématique	277
1 Caractéristiques spectroscopiques des matériaux	279
1.1 Niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+}	280
1.2 Détermination des sections efficaces d'absorption	281
1.3 Analyse de Judd-Ofelt appliquée à l'ion Pr^{3+} dans les chlorures et bromures	284
1.3.1 Exploitation des résultats pour le système $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Pr}^{3+}$. .	287
1.3.2 Exploitation des résultats pour le système $\text{CsCdBr}_3 : \text{Pr}^{3+}$. .	290
1.3.3 Bilan de l'analyse de Judd-Ofelt	293
2 Propriétés de luminescence	294
2.1 Luminescence infrarouge $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_4$	294
2.2 Luminescence infrarouge issue des multiplets ($^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_3$)	298
2.3 Luminescence visible	299
2.4 Dynamiques de fluorescence	301
3 Conclusion	306
Conclusion générale	310

Table des figures

1	Mécanismes d'excitation/émission utilisés pour obtenir les effets laser observés dans $\text{LaCl}_3 : \text{Pr}^{3+}$ à $5,2 \mu\text{m}$ et $7,2 \mu\text{m}$ [1], [2].	278
2	Photographies des différents échantillons utilisés pour les études spectroscopiques.	279
3	Structure du défaut provoqué par l'insertion d'un ion Pr^{3+} dans la pérovskite hexagonale CsCdBr_3	279
VI.1.1	Multiplets de l'ion Pr^{3+} et transitions optiques les plus importantes. .	280
VI.1.2	Spectres d'absorption calibrés en sections efficaces des matrices $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : ^{3+}$ et $\text{CsCdBr}_3 : \text{Pr}^{3+}$	282
VI.1.3	Absorptions infrarouge calibrées en sections efficaces de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : ^{3+}$, $\text{CsCdBr}_3 : \text{Pr}^{3+}$ et $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5 : \text{Pr}^{3+}$	283
VI.1.4	Comparaison des forces de transition calculées et expérimentales pour différentes méthodes de calcul de Judd-Ofelt.	288
VI.1.5	Comparaison des forces de transition calculées et expérimentales pour différentes méthodes de calcul de Judd-Ofelt.	291
VI.2.1	Spectres de sections efficaces d'absorption et spectres de sections efficaces d'émission obtenus par les méthodes de Fuchtbauer-Ladenburg (FL) et de Réciprocité (R) pour la transition $^3\text{H}_4 \leftrightarrow ^3\text{H}_5$	296
VI.2.2	Sections efficaces de gain des matrices $\text{CsCdBr}_3 : \text{Pr}^{3+}$ et $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Pr}^{3+}$ obtenues pour différents taux d'inversion β	297
VI.2.3	Répartition des populations à 300 K des sous-niveaux Stark des multiplets $^3\text{H}_4$ et $^3\text{H}_5$ de $\text{CsCdBr}_3 : \text{Pr}^{3+}$ estimées à partir des données de Popova et al. [24].	297
VI.2.4	Spectres (sections efficaces et intensité normalisée) des émissions infrarouge issues du multiplet ($^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_3$) vers les les multiplets $^3\text{H}_4$ et $^3\text{H}_5$	299
VI.2.5	Luminescence visible autour de 600 nm des matrices $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Pr}^{3+}$, $\text{CsCdBr}_3 : \text{Pr}^{3+}$ et $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5 : \text{Pr}^{3+}$	300
VI.2.6	Déclins de fluorescence de l'ion Pr^{3+} observés dans les différentes matrices. .	303
VI.2.7	Déclins de fluorescence de l'ion Pr^{3+} observés dans les différentes matrices. .	304

Introduction et problématique

Les matériaux dopés par l'ion Pr^{3+} offrent eux-aussi la possibilité d'obtenir des rayonnements laser dans le moyen infrarouge, non seulement comme les matériaux dopés Er^{3+} , autour de 4-5 μm , mais aussi et surtout autour de 7 μm . En outre, comme indiqué sur la figure 1 dans le cas de $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$, il a été possible d'obtenir des effets laser à 5,2 et 7,2 μm . Il est important de noter que le mode de pompage optique utilisé dans ces dispositifs est basé sur des processus "d'up-conversion" à l'aide de lasers à 2 μm . Ces systèmes, basés sur l'ion Pr^{3+} , présentent deux avantages par rapport aux systèmes lasers à base d'ions Er^{3+} , présentés dans les chapitres précédents :

1. Une importante section efficace d'absorption autour de 2 μm (plus importante que celle qui correspond, autour de 800 nm, au niveau $^4\text{I}_{9/2}$ de l'ion Er^{3+}).
2. Un défaut quantique (rapport entre longueurs d'onde d'émission et d'excitation) plus faible, permettant en principe la possibilité d'un rendement de conversion énergétique plus élevé.

Une connaissance précise des propriétés spectroscopiques est donc requise afin de déterminer :

- s'il existe des matériaux non hygroscopiques présentant les mêmes caractéristiques que $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$ et permettant un pompage optique efficace autour de 2 μm ;
- s'il est possible de pomper directement et efficacement dans le niveau émetteur de la transition laser aux alentours de 1,54 μm (6666 cm^{-1}), longueur d'onde correspondant à des systèmes laser plus répandus que les lasers à 2 μm .

Pour cela, nous avons entrepris dans ce chapitre la caractérisation spectroscopique des différents chlorures et bromures monocristallins décrits dans le tableau 1.

Cristal	Acronyme	Provenance	Densité d'ions Pr^{3+} $10^{19}\text{ ions}\cdot\text{cm}^{-3}$	Densité d'ions Ag^+ $10^{19}\text{ ions}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$	KPC	Espagne	5,306	
$\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Pr}^{3+}$	TPB	CIRIL	2,156	
$\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Ag}^+:\text{Pr}^{3+}$	TPBA	CIRIL	1,046	0,2
$\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$	CCB	CIRIL	4,439	

Tableau 1 – Caractéristiques des cristaux étudiés.

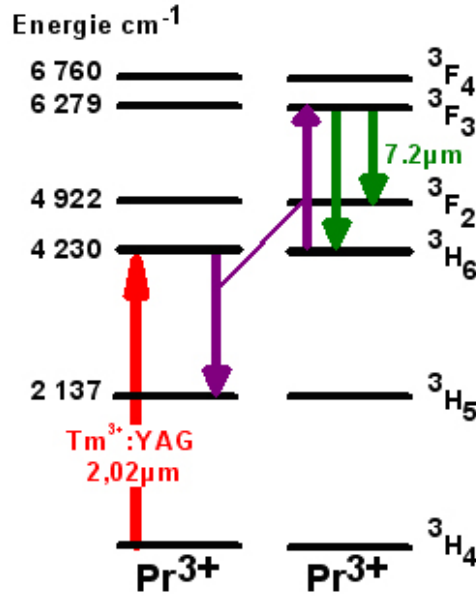


Figure 1 – Mécanismes d’excitation/émission utilisés pour obtenir les effets laser observés dans $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$ à $5,2\text{ }\mu\text{m}$ et $7,2\text{ }\mu\text{m}$ [1], [2].

Tous les échantillons dopés Pr^{3+} sont clairs et de teinte légèrement jaune, teinte typique due à la présence d’ion Pr^{3+} (photos de la figure 2). Néanmoins, l’échantillon de Tl_3PbBr_5 codopé Ag^+ , Pr^{3+} , initialement jaune (similaire en tout point à la matrice simplement monodopée), est devenu noir à la suite d’une excitation visible à 450 nm pendant 3 heures (voir plus loin). Rappelons que cet échantillon codopé avait été fabriqué afin de tester l’influence d’un ion compensateur de charge (Ag^+) sur le taux d’insertion des ions Pr^{3+} de cette matrice. Comme nous l’avons discuté dans le chapitre 1, ce codopage n’a pas permis d’obtenir une concentration plus importante d’ions Pr^{3+} . Il ne semble donc pas être une alternative au faible taux de dopage supporté par ces matrices. Nous avons néanmoins souhaité déterminer l’influence de l’insertion d’ Ag^+ sur les propriétés optiques de l’ion Pr^{3+} .

Parmi les cristaux étudiés, nous retrouvons donc les matrices KPb_2Cl_5 et Tl_3PbBr_5 déjà présentées dans les chapitres précédents. Le choix de la matrice CsCdBr_3 a été motivé par la structure particulière du site d’insertion de la terre rare. En effet, il est connu que l’insertion de la terre rare s’effectue, pour des raisons d’électroneutralité, majoritairement sous forme de paires d’ions (figure 3). La distance entre deux ions de terre rare est donc faible, d’environ 6 Å [3]. Une telle structure est par conséquent favorable pour l’étude des transferts d’énergie et constitue un cas limite intéressant, toute chose étant égale par ailleurs, pour estimer le rendement de ces transferts d’énergie.

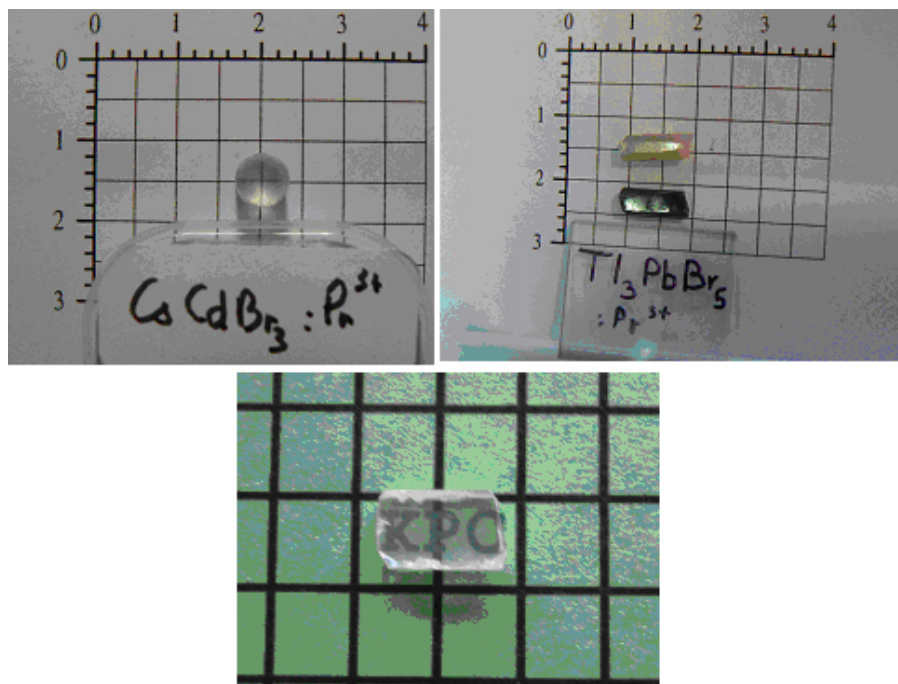


Figure 2 – Photographies des différents échantillons utilisés pour les études spectroscopiques. En haut à droite, il est possible de remarquer la différence de couleur entre un échantillon de $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Pr}^{3+}$ et un échantillon de $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Ag}^+, \text{Pr}^{3+}$ (cristal noir) ayant été exposé tous les deux pendant la même durée, à un rayonnement laser autour de 450 nm (initialement ces deux cristaux étaient indiscernables).

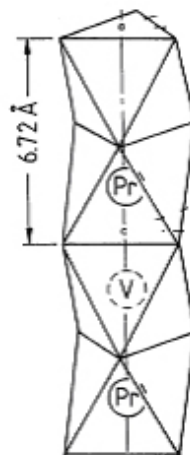


Figure 3 – Structure du défaut provoqué par l'insertion d'un ion Pr^{3+} dans la pérovskite hexagonale CsCdBr_3 . V signifie "vacancy", c'est-à-dire lacune. Ce terme indique l'existence d'une lacune cationique entre deux ions Pr^{3+} proches voisins.

1 Caractéristiques spectroscopiques des matériaux

1.1 Niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+}

La position énergétique des multiplets et les principales transitions optiques infrarouge de l'ion Pr^{3+} ont été rassemblées dans la figure VI.1.1. On constate immédiatement que l'étude spectroscopique de cet ion de terre rare est rendue compliquée à cause de l'existence de résonances accidentelles entre ses 4 premiers multiplets¹. Ces résonances en énergie conduisent, en effet, à différents types de transferts d'énergie (par up-conversion et relaxation croisée), même à faible concentration en ions dopants [4]. Ces transferts d'énergie conduiront à des chevauchements entre les spectres d'émission et à des dynamiques de relaxation des excitations complexes, pouvant être difficiles à interpréter.

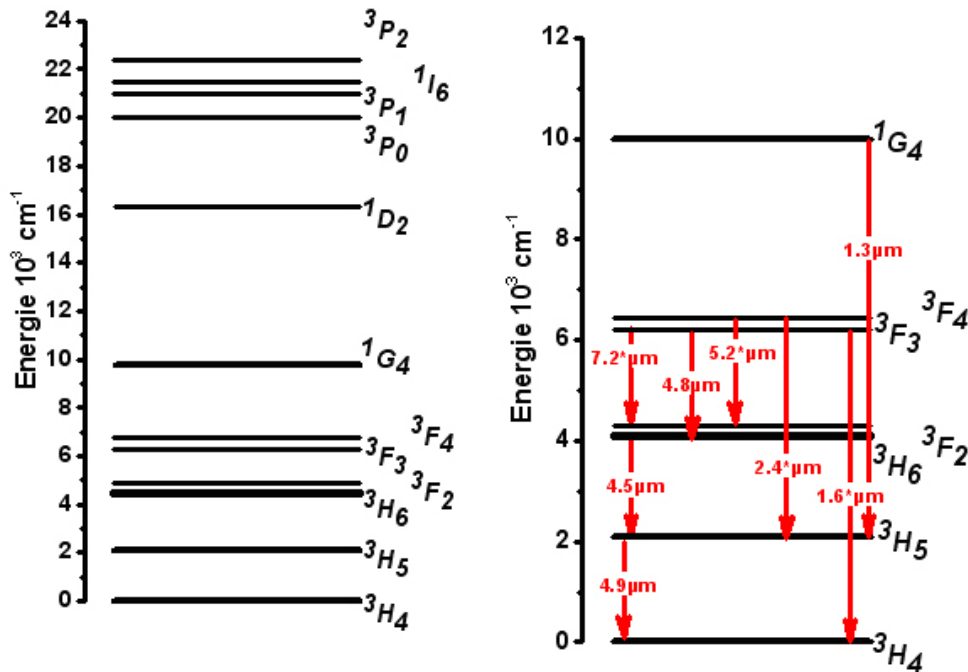


Figure VI.1.1 – A gauche : Position des différents multiplets de l'ion Pr^{3+} . A droite : Transitions optiques infrarouge les plus importantes, celles ayant déjà conduit à un effet laser dans un chlorure étant marquées par un astérisque * [1], [2], [5].

¹On suppose les couples de multiplet ($3H_6$, $3F_2$) et ($3F_3$, $3F_4$) à l'équilibre thermique.

1.2 Détermination des sections efficaces d'absorption

Les spectres d'absorption de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ ont été enregistrés de 400 nm à 5 μm en utilisant alternativement un spectrophotomètre d'absorption Perkin Lambda 9 et un spectrophotomètre à transformée de Fourier FTIR Nicolet magna 750. Les sections efficaces déduites de ces deux types de mesures sont similaires (figures VI.1.2 et VI.1.3).

Seule la raie d'absorption associée à la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ n'a pas été présentée sur ces spectres (figure VI.1.2). L'intensité de cette transition interdite de spin est, en effet, très faible, et qui plus est, centrée à une longueur d'onde correspondant à un changement de détecteurs du spectrophotomètre. Il en résulte une baisse notable de la sensibilité du montage ainsi qu'une importante dérive de la ligne de base qui empêche toute détermination précise de la section efficace de cette transition. Nous avons donc préféré ne pas tenir compte de cette transition dans la suite de notre analyse.

Dans le cas de la matrice $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Pr}^{3+}$, due à une concentration trop faible en ions dopants, la sensibilité du spectrophotomètre Perkin ne nous a pas permis d'enregistrer des spectres suffisamment précis. Il a été possible, cependant, de déterminer les sections efficaces d'absorption des transitions infrarouge avec une bonne précision (figure VI.1.3), à l'aide du spectrophotomètre FTIR.

On constate d'après les figures VI.1.2 et VI.1.3 que les trois matrices présentent des valeurs de sections efficaces d'absorption voisines. Cependant, les profils de ces transitions sont relativement différents et peuvent être classés en deux catégories. La matrice CsCdBr_3 présente en effet des transitions plutôt fines et bien structurées tandis que les absorptions des deux autres cristaux se caractérisent plutôt par des bandes larges. L'origine de cette différence est attribuée à des symétries locales et des élargissements spectraux différents. En effet, le site d'insertion de la terre rare dans la pérovskite hexagonale (CCB) est un site de symétrie élevé (C_{3v} , présentant une faible distorsion de D_{3d}) (figure 3). Cette symétrie locale élevée conduit très majoritairement à une insertion de la lacune sur le site du Cd^{2+} située entre deux ions TR^{3+} . Ces composés se caractérisent donc par une majorité de paires d'ions composées d'une lacune encadrée par deux ions de terre rare. L'élargissement inhomogène attendu est par conséquent faible.

Les structures de KPb_2Cl_5 et Tl_3PbBr_5 sont en revanche très denses et caractérisées par une dimensionnalité élevée. De plus, la symétrie C_1 du site d'insertion supposé de la terre rare est basse et apparaît propice à l'existence d'un désordre statistique provoqué par un positionnement différent de la lacune² (On suppose que la lacune se forme sur le site de l'ion K^+). Un élargissement inhomogène plus important

²Faible différence entre les énergies de formation des différents défauts associées à un positionnement différent de la lacune sur le polyèdre de la terre rare.

des transitions optiques est donc attendu dans ces deux systèmes.

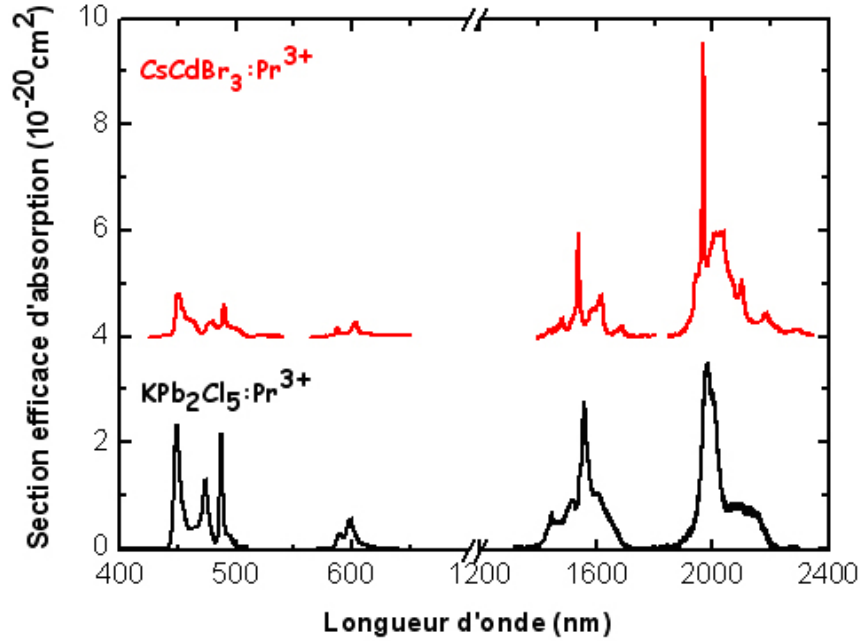


Figure VI.1.2 – Spectres d'absorption calibrés en sections efficaces des matrices $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ enregistrés avec le spectrophotomètre Perkin.

En vue d'un fonctionnement laser dans l'infrarouge moyen, il semble possible de pomper ces matériaux à différentes longueurs d'onde. La section efficace d'absorption importante trouvée autour de $1,54\ \mu\text{m}$ permet en particulier d'envisager un peuplement efficace du multiplet émetteur ($^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_4$) par pompage direct du niveau $^3\text{F}_4$ et relaxation rapide vers le niveau $^3\text{F}_3$.

Pour cela il semble possible d'utiliser les sources émettant autour de $1,54\ \mu\text{m}$ suivantes :

- Verre phosphate dopé Er^{3+} pompé par lampe flash ou par diodes [6], [7] ;
- Laser à fibre EDFA pompé par diodes.

Par ailleurs, comme l'a démontré Bowman dans $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$, il est aussi possible de pomper efficacement par up-conversion autour de $2\ \mu\text{m}$. Les sources laser envisagées dans ce cas sont alors :

- Laser à solide basé des monocristaux dopés Tm^{3+} ou Ho^{3+} pompé par diodes ;
- Laser à fibre basé sur les mêmes ions ;
- Laser $\text{MgF}_2:\text{Co}^{2+}$ pompé par laser à $1,32\ \mu\text{m}$.

Enfin, notons que certains auteurs envisagent la possibilité d'utiliser les transferts

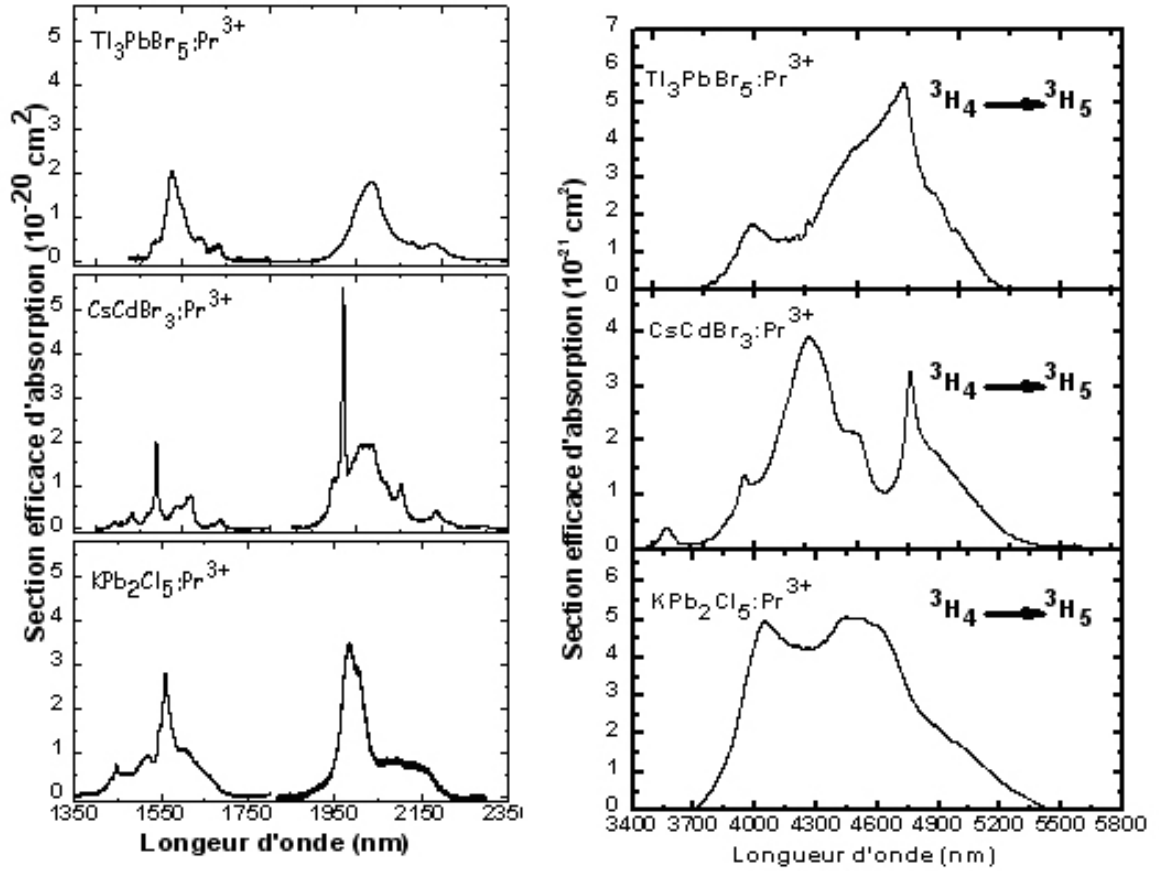


Figure VI.1.3 – Absorptions infrarouge calibrées en sections efficaces de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$, $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Pr}^{3+}$ enregistrées à l'aide d'un FTIR Nicolet magna 750.

d'énergie entre ions Yb^{3+} et Pr^{3+} pour pouvoir pomper efficacement ces matériaux avec des diodes laser émettant à ≈ 980 nm [10], comme cela a déjà été réalisé pour des lasers à base de fluorures cristallins³ dopés Pr^{3+} et émettant dans le visible [11], [12]. Pour l'application envisagée, ce système de pompage apparaît d'autant plus prometteur que les rendements de transfert entre ions les Yb^{3+} et Pr^{3+} sont élevés (compris entre 72 % et 93 % [10]), ouvrant ainsi la voie à un pompage diode conventionnel.

A partir des sections efficaces d'absorption obtenues, il a été possible de réaliser ensuite une analyse de Judd-Ofelt sur les cristaux de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$. Nous n'avons pas tenté une telle analyse dans le cas du cristal $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Pr}^{3+}$ car nous avons estimé que le nombre de données était trop faible et l'incertitude de la théorie de Judd-Ofelt trop importante pour prétendre obtenir des résultats pertinents.

³En réalité, le mode de pompage est plus compliqué qu'un simple transfert d'énergie car il s'agit d'un pompage par avalanche [8], c'est-à-dire un pompage où la longueur d'excitation n'est pas résonnante avec l'absorption fondamentale de l'ion Yb^{3+} . Il est par ailleurs intéressant de noter que cet effet fut observé pour la première fois dans les matrices chlorures et bromures LaX_3 dopés Pr^{3+} [9].

1.3 Analyse de Judd-Ofelt appliquée à l'ion Pr^{3+} dans les chlorures et bromures

Une analyse similaire à celle présentée dans le chapitre traitant de l'ion Er^{3+} a été réalisé avec l'ion Pr^{3+} dans KPb_2Cl_5 et CsCdBr_3 .

Notons cependant que, contrairement au cas de l'ion Er^{3+} , nous n'avons pas enregistré de spectres d'absorption dans trois directions perpendiculaires. Nous supposons donc que les probabilités d'absorption et d'émission de ces deux matrices sont peu sensibles à la polarisation. Comme nous l'avions signalé, les données obtenues pour l'ion Er^{3+} dans la matrice KPb_2Cl_5 justifiaient parfaitement cette approximation. Il n'en est pas de même pour la matrice CsCdBr_3 puisque des effets de polarisation plus prononcés ont déjà été observés au laboratoire dans cette matrice dopée Er^{3+} .

Par ailleurs, il est décrit dans la littérature que l'analyse de Judd-Ofelt appliquée à l'ion Pr^{3+} s'avère particulièrement délicate, conduisant souvent à des valeurs négatives des paramètres Ω_λ . Une raison de ces difficultés provient des éléments de matrices réduits de ces transitions [13] et du faible nombre de transitions accessibles expérimentalement [14]. En outre, il apparaît souvent délicat de séparer chaque transition et il est donc important de préciser les points suivants :

- Il est difficile de séparer la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$ de la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{I}_6$;
- Il est difficile de séparer la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ de la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3$;
- Il est difficile de séparer la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ de la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$.

Il est donc courant de traiter les absorptions de ces trois multiplets comme trois couples de transitions en sommant les éléments de matrices réduits deux à deux. Par ailleurs, dans le cas des matrices présentant un faible champ cristallin, il devient également délicat de séparer la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ de la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow (^3\text{P}_1, ^1\text{H}_6)$. Nous avons quand même réalisé la procédure d'ajustement en traitant séparément ces deux transitions. Pour cela, le massif centré autour de 450 nm (figure VI.1.2) est déconvolué au moyen d'une somme de lorentziennes permettant in fine, l'estimation de la section efficace intégrée de chaque transition. Pour les deux matrices étudiées, l'affinement a été réalisé par la procédure standard [15], [16] et la procédure normalisée [17] décrites précédemment. Dans les deux cas, une déviation importante entre forces d'oscillateurs calculées et expérimentales est observée, surtout pour les transitions $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ et $^3\text{H}_4 \rightarrow (^3\text{P}_1, ^1\text{H}_6)$. Nous avons donc décidé de traiter ces transitions de manière simultanée ($^3\text{H}_4 \rightarrow (^3\text{P}_2, ^3\text{P}_1, ^1\text{H}_6)$). La déviation entre l'expérience et le calcul est alors nettement réduite.

Pour valider cette analyse de Judd-Ofelt, il est important de déterminer différents critères de mérite. Premièrement, nous avons étudié la variation du RMS en fonction de la méthode de calcul utilisée (standard ou normalisée) et du nombre de raies d'absorption traitées. Cette variation de RMS semble indiquer qu'il est indispensable de traiter les transitions $^3\text{H}_4 \rightarrow (^3\text{P}_2, ^3\text{P}_1, ^1\text{H}_6)$ de manière simultanée. En effet, une telle approximation permet d'obtenir des valeurs de RMS couramment observées pour

l'ion Pr^{3+} . Cependant, même si cette valeur de déviation moyenne est une mesure de précision du calcul, sa pertinence diminue à mesure que l'on traite des multiplets de manière simultanée. Nous avons donc recherché d'autres critères permettant de valider notre analyse.

La comparaison des temps de vie radiatifs et expérimentaux peut s'avérer être un de ces critères. En effet, comme nous le verrons, le multiplet $^3\text{P}_0$ présente pour les deux matrices considérées des déclins de fluorescence exponentiels. De plus les énergies maximales de phonons respectives étant très faibles (inférieures ou égales à 200 cm^{-1}), les probabilités de désexcitation non-radiatives par émission de phonons sont négligeables. On peut donc raisonnablement considérer que la durée de vie de fluorescence mesurée pour ce multiplet $^3\text{P}_0$ doit être très proche de la durée de vie radiative du niveau. Nous verrons ainsi, dans les cas de KPb_2Cl_5 et de CsCdBr_3 , que l'écart entre ces temps de vie ne dépasse pas 30 %, écart couramment observé pour l'ion Pr^{3+} .

D'autre part, nous n'avons jamais utilisé dans l'ajustement la première transition d'absorption centrée autour de $5 \mu\text{m}$ (transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$). Cette transition, correspondant à trois valeurs importantes d'éléments de matrice, a donc été utilisée comme test d'évaluation supplémentaire du jeu de paramètre de Judd-Ofelt obtenus. En effet, l'ajustement n'étant pas effectué avec cette transition, l'obtention de valeurs de forces de transition calculées et expérimentales semblables est une validation du jeu de paramètres ajustés. Les écarts ainsi obtenus sont respectivement de 3,5 et 20 % (tableau VI.1.3 et tableau VI.1.5) pour les matrices KPb_2Cl_5 et CsCdBr_3 .

Les paramètres de Judd-Ofelt obtenus lors des différents ajustements pour KPb_2Cl_5 et CsCdBr_3 et pour d'autres matrices cristallines à base de chlorures et bromures sont regroupés dans le tableau VI.1.2. Ce tableau illustre une nouvelle fois les écarts importants entre les valeurs des paramètres Ω_λ provenant de différentes études.

Notons enfin, que les résultats que nous présenterons dans la suite seront ceux utilisant les paramètres de Judd-Ofelt obtenus par la méthode normalisée (jeux de paramètres indiqués en gras dans le tableau VI.1.2).

Cristal	Méthode	Ω_2 10^{-20} cm^2	Ω_4 10^{-20} cm^2	Ω_6 10^{-20} cm^2	RMS	Référence
LaCl ₃	Standard	11,4	4,8	10,6	8 %	[18]
LaCl ₃	Standard	0,64	8,1	3,5		[19]
AgBr	Standard	5,43	32,6	20		[21]
AgBr	Standard	3,23	13,56	15,6	$1,6 \cdot 10^{-20}$	[22]
AgCl	Standard	12,5	23,16	8,47	$1,4 \cdot 10^{-20}$	[22]
KPB	Standard	8,6	6,1	1,9	$0,3 \cdot 10^{-20}$	[23]
KPC	Standard avec ($^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$) ; ($^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4$) ; ($^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$) traités simultanément	7,43	8,098	2,784	$0,47 \cdot 10^{-20}$	Ce travail
KPC	Normalisée avec ($^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$) ; ($^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4$) ; ($^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$) traités simultanément	5,67	8,133	4,773	11,82	Ce travail
KPC	Standard avec ($^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$) ; ($^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4$) ; ($^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_2$) traités simultanément	5,487	10,822	1,955	$0,36 \cdot 10^{-20}$	Ce travail
KPC	Normalisée avec ($^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$) ; ($^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4$) ; ($^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_2$) traités simultanément	5,932	8,978	3,802	6,539	Ce travail
CCB	Standard avec ($^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$) ; ($^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4$) ; ($^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$) traités simultanément	14,357	1,773	2,261	$0,44 \cdot 10^{-20}$	Ce travail
CCB	Normalisée avec ($^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$) ; ($^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4$) ; ($^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$) traités simultanément	10,58	1,343	3,865	21	Ce travail
CCB	Standard avec ($^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$) ; ($^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4$) ; ($^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_2$) traités simultanément	12,957	3,823	1,611	$0,095 \cdot 10^{-20}$	Ce travail
CCB	Normalisée avec ($^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$) ; ($^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4$) ; ($^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_2$) traités simultanément	12,394	3,299	2,655	6,5	Ce travail

Tableau VI.1.2 – Comparaison des paramètres de Judd-Ofelt obtenus pour différentes matrices chlorures ou bromures avec ceux obtenus dans ce travail (les deux jeux de paramètres utilisés pour le calcul des probabilités radiatives sont indiqués sont en gras).

1.3.1 Exploitation des résultats pour le système KPb_2Cl_5 : Pr^{3+}

Toutes les données expérimentales et calculées à partir des paramètres considérés sont réunies dans le tableau VI.1.3. Pour l'ensemble des transitions, on obtient un accord satisfaisant entre les forces de transitions dipolaires électriques mesurées et calculées (figure VI.1.4). A partir de cette analyse, il a été possible de déterminer les probabilités de transition, les temps de vie radiatifs et les rapports de branchement des transitions issues des 7 premiers multiplets du Pr^{3+} . Ces résultats, rassemblés dans le tableau VI.1.4, seront utilisés pour la calibration en sections efficaces des différentes transitions d'émission infrarouge.

Transition $^3\text{H}_4 \rightarrow$	Numéro de la transition	$\bar{\lambda}$ nm	n_{moy} λ	$(S_{jj'}^{DE})^{mes}$ 10^{-20} cm^2	$(S_{jj'}^{DE})^{cal}$ 10^{-20} cm^2 ¹
$^3\text{H}_5$	1*	4428	1,927	5,009	4,821
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	2	2028	1,938	8,053	7,922
$^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4$	3	1558	1,943	7,091	8,697
$^1\text{D}_2$	4	605,5	2	0,527	0,36
$^3\text{P}_0$	5	488	2,05	1,474	1,579
$^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$	6	472	2,06	1,809	2,978
$^3\text{P}_2$	7	447	2,07	1,286	

Tableau VI.1.3 – Forces de transitions dipolaires électriques mesurées et calculées pour $\text{KPC}:\text{Pr}^{3+}$ à partir du jeu de paramètres de Judd-Ofelt $\Omega_2 = 5,932$, $\Omega_4 = 8,978$ et $\Omega_6 = 3,802$ (en unité 10^{-20} cm^2) ; astérisque * indiquant que l'ajustement n'a pas été réalisé avec cette transition.

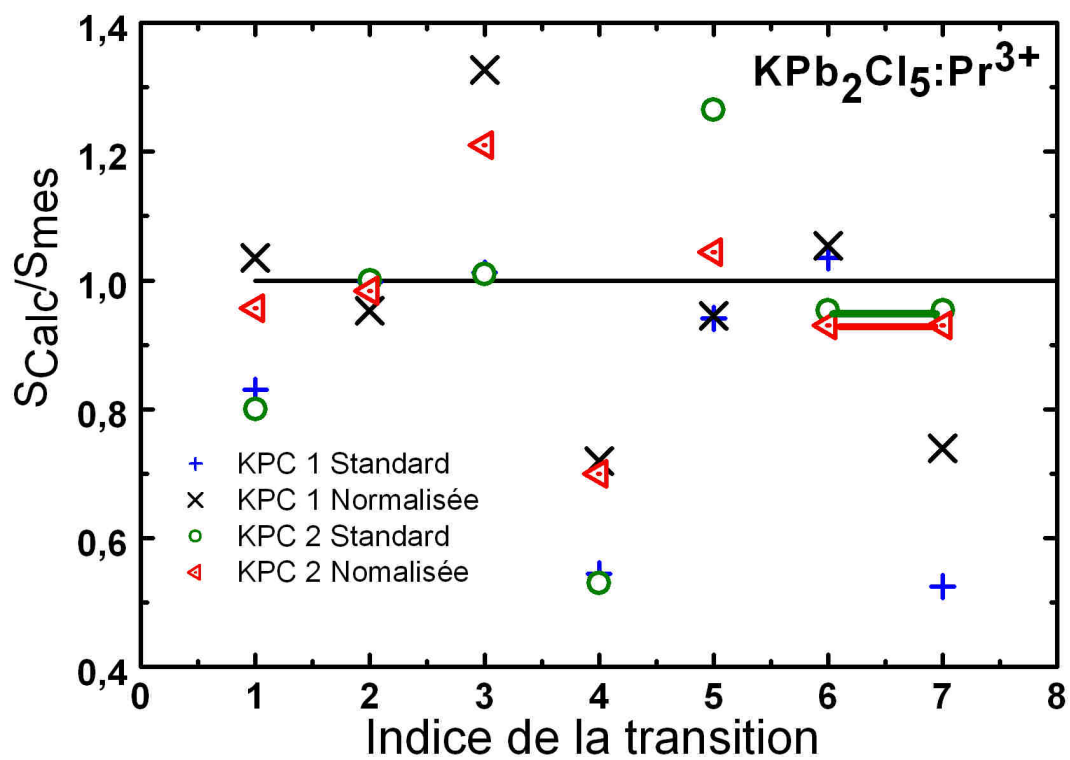


Figure VI.1.4 – Comparaison des forces de transition calculées et expérimentales pour différentes méthodes de calcul de Judd-Ofelt (numéros de transition se rapportant à la nomenclature utilisé dans le tableau VI.1.3); barre horizontale reliant les transitions 6 et 7 indiquant que ces transitions ont été traitées simultanément dans l'ajustement.

Transition $^{2S+1}L_j \rightarrow ^{2S'+1}L_{j'}$	$\bar{\lambda}$ nm	$A_{jj'}$	$\beta_{jj'}^{rad*}$	τ_j^{Rad} ms
$^3H_5 \rightarrow ^3H_4$	4800	24	1	42
$^3H_6 \rightarrow ^3H_5$	4094	33,557	0,43	12,8
$^3H_6 \rightarrow ^3H_4$	2028	44,04	0,57	
$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$	18242	0,248	0,02	0,824
$^3F_2 \rightarrow ^3H_5$	3344	160	0,13	
$^3F_2 \rightarrow ^3H_4$	1983	1053	0,868	
$^3F_3, ^3F_4 \rightarrow ^3F_2$	6774	1,547	ε	0,526
$^3F_3, ^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	4940	41,6	0,02	
$^3F_3, ^3F_4 \rightarrow ^3H_5$	2238	504,1	0,26	
$^3F_3, ^3F_4 \rightarrow ^3H_4$	1558	1354	0,72	
$^1G_4 \rightarrow ^3F_3, ^3F_4$	3109	59,51	0,056	0,937
$^1G_4 \rightarrow ^3F_2$	2131	9,1	0,009	
$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	1908	329,7	0,309	
$^1G_4 \rightarrow ^3H_5$	1301	611,1	0,572	
$^1G_4 \rightarrow ^3H_4$	1027	57,6	0,054	
$^1D_2 \rightarrow ^1G_4$	1390	1317	0,11	0,089
$^1D_2 \rightarrow ^3F_3, ^3F_4$	960	4569	0,41	
$^1D_2 \rightarrow ^3F_2$	841	1572	0,14	
$^1D_2 \rightarrow ^3H_6$	804	1344	0,12	
$^1D_2 \rightarrow ^3H_5$	672	70,1	0,01	
$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	605,5	2362	0,21	
$^3P_0 \rightarrow ^1D_2$	2627	25,2	ε	$7 \cdot 10^{-3}$
$^3P_0 \rightarrow ^1G_4$	909	2939	0,002	
$^3P_0 \rightarrow ^3F_3, ^3F_4$	703	18110	0,12	
$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	637	39050	0,27	
$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$	615	6844	0,078	
$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$	535	0	0	
$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	488	7660	0,53	

Tableau VI.1.4 – Probabilités de transition, rapports de branchement et temps de vie radiatifs calculés à partir du jeu de paramètre de Judd Ofelt $\Omega_2 = 5,932$, $\Omega_4 = 8,978$ et $\Omega_6 = 3,802$ (en unité 10^{-20} cm^2); astérisque * indiquant que les rapports d'branchement ont été arrondis pour que leur somme soit égale à 1.

1.3.2 Exploitation des résultats pour le système CsCdBr₃ : Pr³⁺

Toutes les données expérimentales et calculées utilisées sont rassemblées cette fois dans le tableau VI.1.5. La comparaison des forces de transition calculées et expérimentales est très satisfaisante (voir aussi figure VI.1.5), même si on observe un écart important pour la transition $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$. L'origine de cet écart pourrait provenir d'une erreur lors de la correction de la ligne de base du spectre d'absorption de cette transition particulièrement faible en intensité.

Transition $^3H_4 \rightarrow$	Indice de la transition	$\bar{\lambda}$ nm	n_{moy} λ	$(S_{jj'}^{DE})^{mes}$ 10^{-20} cm^2	$(S_{jj'}^{DE})^{cal}$ 10^{-20} cm^2 ¹
3H_5	1*	4450	1,725	2,893	3,642
$^3H_6, ^3F_2$	2	2041	1,728	8,673	8,429
$^3F_3, ^3F_4$	3	1570	1,732	4,495	5,495
1D_2	4	605	1,77	0,209	0,324
3P_0	5	492	1,81	0,553	0,553
$^3P_1, ^1I_6$	6	479	1,82	0,349	1,412
3P_2	7	452	1,83	1,046	

Tableau VI.1.5 – Forces de transition dipolaires électriques mesurées et calculées pour CCB :Pr³⁺ à partir du jeu de paramètres de Judd-Ofelt $\Omega_2 = 12,394$, $\Omega_4 = 3,299$ et $\Omega_6 = 2,655$ (en unité 10^{-20} cm^2); astérisque * indiquant que l'ajustement n'a pas été réalisé avec cette transition.

Les probabilités de transition, les temps de vie radiatifs et les rapports de branchement, calculés à partir des paramètres déterminés précédemment, sont regroupés dans le tableau VI.1.6.

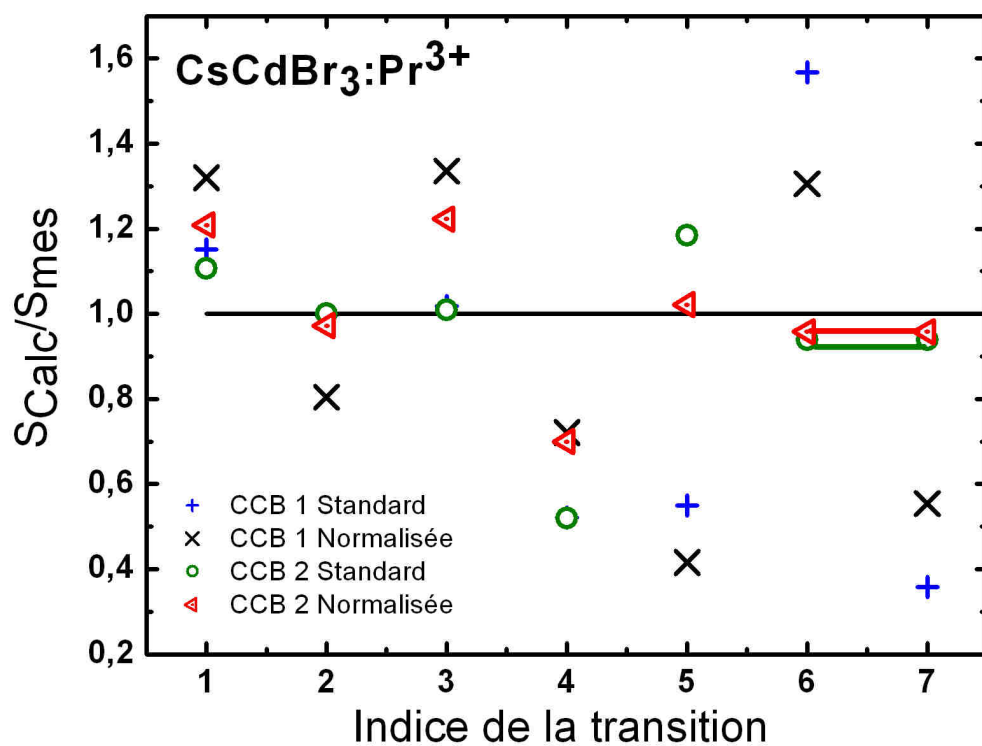


Figure VI.1.5 – Comparaison des forces de transitions calculées et expérimentales pour différentes méthodes de calcul de Judd-Ofelt (numéros de transition se rapportant à la nomenclature utilisé dans le tableau VI.1.5); barre horizontale reliant les transitions 6 et 7 indiquant que ces transitions ont été traitées simultanément dans l'ajustement.

Transition $2S+1L_j \rightarrow 2S'+1L_{j'}$	$\bar{\lambda}$ nm	$A_{jj'}$	$\beta_{jj'}^{rad*}$	τ_j^{Rad} ms
$^3H_5 \rightarrow ^3H_4$	4800	11,8	1	82
$^3H_6 \rightarrow ^3H_5$	4094	15,103	0,495	32
$^3H_6 \rightarrow ^3H_4$	2041	15,406	0,505	
$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$	18252	0,1	0,001	1,3
$^3F_2 \rightarrow ^3H_5$	3344	51,7	0,07	
$^3F_2 \rightarrow ^3H_4$	1984	720	0,929	
$^3F_3, ^3F_4 \rightarrow ^3F_2$	6774	0,7	ε	1,1
$^3F_3, ^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	4940	13,8	0,016	
$^3F_3, ^3F_4 \rightarrow ^3H_5$	2238	402	0,439	
$^3F_3, ^3F_4 \rightarrow ^3H_4$	1557	499	0,545	
$^1G_4 \rightarrow ^3F_3, ^3F_4$	3109	28,2	0,054	1,9
$^1G_4 \rightarrow ^3F_2$	2131	2,3	0,004	
$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	1908	198,5	0,38	
$^1G_4 \rightarrow ^3H_5$	1301	267,9	0,51	
$^1G_4 \rightarrow ^3H_4$	1027	25,5	0,052	
$^1D_2 \rightarrow ^1G_4$	1390	1363	0,149	0,109
$^1D_2 \rightarrow ^3F_3, ^3F_4$	960	555,8	0,608	
$^1D_2 \rightarrow ^3F_2$	841	511,6	0,056	
$^1D_2 \rightarrow ^3H_6$	804	311,5	0,034	
$^1D_2 \rightarrow ^3H_5$	672	16,7	0,002	
$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	605,5	1378	0,151	
$^3P_0 \rightarrow ^1D_2$	2627	32,13	ε	$14 \cdot 10^{-3}$
$^3P_0 \rightarrow ^1G_4$	909	659,7	0,009	
$^3P_0 \rightarrow ^3F_3, ^3F_4$	703	4064	0,055	
$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	637	49840	0,671	
$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$	615	2919	0,039	
$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$	535	0	0	
$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	488	16780	0,226	

Tableau VI.1.6 – Probabilités de transition, rapports de branchement et temps de vie radiatifs calculés à partir du jeu de paramètre de Judd-Ofelt $\Omega_2 = 12,394$, $\Omega_4 = 3,299$ et $\Omega_6 = 2,655$ (en unité 10^{-20} cm^2) ; astérisque * indiquant que les rapport de branchement ont été arrondis pour que leur somme soit égale à 1.

1.3.3 Bilan de l'analyse de Judd-Ofelt

A partir des mesures d'absorption, il a donc été possible de réaliser une analyse de Judd-Ofelt pour les cristaux de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$. Cette analyse indique qu'un comportement différent est attendu puisque les jeux de paramètres diffèrent de manière notable. En effet, le paramètre Ω_2 apparaît comme le paramètre prédominant pour la pérovskite hexagonale tandis que les trois paramètres Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 sont du même ordre de grandeur pour la matrice KPb_2Cl_5 . Un comportement différent des fluorescences de ces deux matrices est donc attendu, notamment au niveau des rapports de branchement des transitions issues du multiplet $^3\text{P}_0$.

Concernant les transitions infrarouge issues des multiplets ($^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4$), on observe des valeurs faibles de leurs rapports de branchement aussi bien dans la matrice chlorure que dans la matrice bromure. On retrouve cependant les mêmes ordres de grandeur que ceux obtenus pour la matrice $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$ dans laquelle des effets laser à 1,6 μm , 5,2 μm et 7,2 μm ont été néanmoins observés [18]. Il semble donc que les systèmes laser en question présentent un gain modéré nécessitant un contrôle drastique des pertes intra-cavité.

2 Propriétés de luminescence

2.1 Luminescence infrarouge ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_4$

Il a été possible d'enregistrer la luminescence infrarouge associée à la transition ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ (figure VI.2.1) en excitant le système autour de $1,54\ \mu\text{m}$ avec un laser verre phosphate dopé Er^{3+} (Kigre) pompé par lampe flash. Ce laser impulsionnel fonctionne de manière relaxée et délivre des trains d'impulsions de 30mJ à une cadence de 2 à 10 Hz. Par ailleurs, l'utilisation d'un système de détection résolue en temps nous permet d'affirmer que la fluorescence observée autour de $5\ \mu\text{m}$ provient principalement du multiplet ${}^3\text{H}_5$. Cette dernière observation est d'ailleurs tout à fait cohérente avec les rapports de branchement déduits des analyses de Judd-Ofelt faites dans les paragraphes précédents. A partir de ces spectres de fluorescence, il a alors été possible de déterminer leurs sections efficaces d'émission stimulée respectives en appliquant la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg.

Pour les matrices $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$, la calibration en section efficace d'émission stimulée a été réalisée à l'aide des temps de vie radiatifs déduits de l'analyse de Judd-Ofelt. Cette analyse n'ayant pas été réalisée pour le composé $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Pr}^{3+}$ nous avons utilisé le temps de vie mesuré. Notons que cette dernière approximation conduit vraisemblablement à une légère surestimation de la section efficace d'émission stimulée dans ce matériau.

Il faut noter néanmoins sur les spectres présentés figure VI.2.1, l'apparition d'une structure particulière, marquée d'un astérisque, aux alentours de $5,5\ \mu\text{m}$. Cette structure provient de la réponse du filtre passe haut ($\lambda > 3,5\ \mu\text{m}$) qui est placé en entrée du monochromateur afin d'éliminer d'éventuelles harmoniques de fluorescence qui parasiteraient notre mesure. Ce parasite de mesure n'a pas pu être totalement corrigé lors de l'étape de traitement du signal.

Comme le montre la figure VI.2.1, les spectres d'émission associés à la transition ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ en question sont notablement larges, et ceci quelque soit le matériau considéré. Ces spectres présentent des maxima d'émission avec des sections efficaces de 3, 4, et $5 \cdot 10^{-21}\ \text{cm}^{-2}$ pour les matrices $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$, $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$, respectivement. Cette transition apparaît donc intéressante car elle est associée à la fois à des valeurs de sections efficaces relativement importantes (environ deux fois plus élevées que celles de l' Er^{3+}) et à des temps de vie de niveau émetteur longs favorables au stockage de l'énergie.

Ces mêmes spectres de sections efficaces d'émission stimulée ont été également déterminés, dans le cas des composés $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$, à partir de

leurs spectres d'absorption et de l'utilisation de la méthode de Réciprocité. Dans le cas de la matrice bromure, l'ensemble des données nécessaires à cette transformation est accessible dans un article de Popova et al. [24], lequel présente des mesures infrarouge basse température (5 K) de très haute résolution (1 - 0,05 cm⁻¹). A partir de ces données, il est alors possible de déterminer de manière précise, l'énergie de la "transition zéro" ("zero-line"), à savoir 2235 cm⁻¹, et de calculer les valeurs des deux fonctions de partition des multiplets ⁴H₄ et ⁴H₅, à savoir 3,01 et 5,69, respectivement. Comme le montre la figure VI.2.1, la section efficace d'émission obtenue alors par Réciprocité présente un très bon accord avec celle obtenue par la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg.

Dans le cas de la matrice chlorure, ces informations n'étant pas disponibles dans la littérature, nous avons entrepris des mesures d'absorption basse température à l'aide du montage CASIMIR¹ dédié normalement à des expériences d'irradiation sur les lignes du GANIL² [25]. Ces mesures, réalisées entre 11 et 100 K, ont permis la détermination de la position en énergie de la raie zéro à 2210 cm⁻¹. Cependant, la résolution de ce montage, limitée à 1 cm⁻¹, n'a pas permis d'identifier la position en énergie des différents sous-niveaux Stark. Pour déterminer le rapport des fonctions de partition, nous avons donc repris une approximation proposée par Payne [26] et souvent utilisée avec succès pour les matériaux vitreux. Cette approximation, dont les limitations ont été discutées par exemple par Liégard et al. [20], consiste à remplacer le rapport des fonctions de partition par le rapport entre le nombre de sous-niveaux Stark attendus pour chaque multiplet. La symétrie du site d'insertion étant basse (C₁), une levée de dégénérescence complète des multiplets ⁴H₄ et ⁴H₅ est attendue. Ce rapport est donc égal à 9/11. La section efficace obtenue alors par la méthode de Réciprocité présente, à la vue de l'approximation précédente, un accord satisfaisant avec la section efficace dérivée des mesures de fluorescence (figure VI.2.1).

A partir de ces spectres calibrés en section efficace, il est alors possible de déterminer la section efficace de gain de la transition laser. Celle-ci a été calculée pour les cristaux CsCdBr₃ :Pr³⁺ et KPb₂Cl₅ :Pr³⁺ (figure VI.2.2) en utilisant les sections efficaces d'absorption et les sections efficaces d'émission stimulée obtenues par la méthode de Réciprocité.

On remarque ainsi que la section efficace de gain de CsCdBr₃ présente un pic assez prononcé vers 4,75 μm et une bosse aux alentours de 5 μm, ce qui permet d'envisager un fonctionnement laser plus particulièrement à ces longueurs d'onde.

A l'opposé, la section efficace de gain de KPb₂Cl₅ :Pr³⁺, légèrement plus élevée, ne présente pas de structure marqué mais une large bande relativement plate de 4,7 à 5,1 μm. Cette forme de bande laisse donc entrevoir la possibilité d'une accordabilité sur une grande plage de longueurs d'onde.

En conclusion, à première vue, un système laser basé sur le chlorure KPC :Pr³⁺

¹Chambre d'Analyse par Spectrométrie Infrarouge des Molécules IRradiées.

²Grand Accélérateur National d'Ions Lourds.

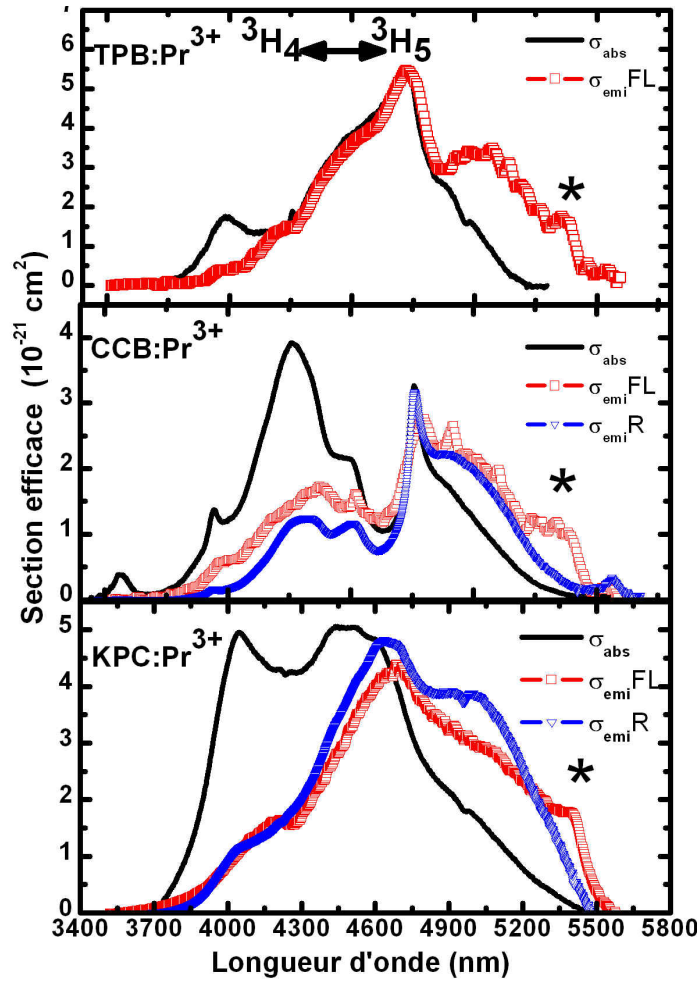


Figure VI.2.1 – Spectres de sections efficaces d’absorption et spectres de sections efficaces d’émission obtenus par les méthodes de Fuchtbauer-Ladenburg (FL) et de Réciprocité (R) pour la transition $^3H_4 \leftrightarrow ^3H_5$ (astérisque * indiquant un artéfact produit par la présence sur le trajet optique d’un filtre passe haut $\lambda > 3,5 \mu\text{m}$).

semble plus prometteur, d’autant plus que sa résistance mécanique et sa conductivité thermique sont sensiblement meilleures que celles des bromures. L’étude de la matrice CsCdBr₃ ne doit cependant pas être mise de côté car cette matrice présente les deux avantages suivants :

- Existence d’un champ cristallin élevé qui aboutit à un éclatement important (pour un bromure) du multiplet fondamental. Le régime laser devrait donc être plus proche d’un laser quasi 4-niveaux que de celui d’un laser quasi 3-niveaux, permettant ainsi une réduction importante de la fraction minimale d’ions dans l’état excité nécessaire pour faire laser le système (figure VI.2.3).
- Insertion de la terre rare en paires d’ions, ce qui laisse supposer, dans le cas d’un codage (Yb³⁺, Pr³⁺), des transferts d’énergie efficaces entre ions Yb³⁺ et ions Pr³⁺, et un pompage par diode à 980 nm.

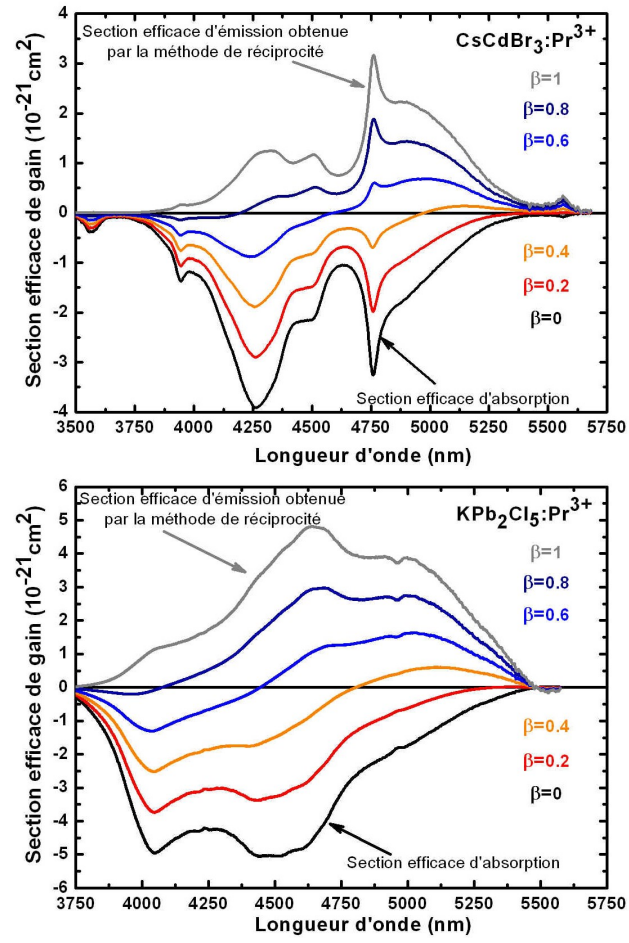


Figure VI.2.2 – Sections efficaces de gain des matrices $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$ obtenues pour différents taux d'inversion β .

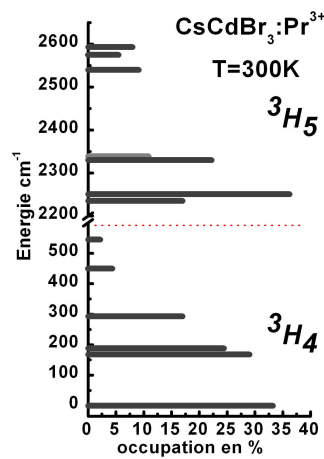


Figure VI.2.3 – Répartition des populations à 300 K des sous-niveaux Stark des multiplets $^3\text{H}_4$ et $^3\text{H}_5$ de $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ estimées à partir des données de Popova et al. [24].

2.2 Luminescence infrarouge issue des multiplets (3F_4 , 3F_3)

En utilisant le même dispositif expérimental que précédemment, nous avons tenté d'enregistrer les fluorescences infrarouge issues des multiplets (3F_4 , 3F_3), le but étant de pouvoir déterminer les sections efficaces d'émission des transitions centrées à des longueurs supérieures à $5\text{ }\mu\text{m}$ (figure VI.1.1). Cependant, cet objectif n'a pas pu être atteint, aucune luminescence n'ayant pu être détectée à $5,2\text{ }\mu\text{m}$ ou à $7,2\text{ }\mu\text{m}$ à partir des niveaux considérés. Nous attribuons cette absence de signal au faible rapport de branchement de ces deux transitions et au mode d'excitation pulsée de notre expérience qui ne permet pas de mettre une fraction suffisante d'ions dans l'état excité émetteur. Il a été possible d'observer, néanmoins, les fluorescences vers $1,6$ et $2,4\text{ }\mu\text{m}$ associées aux émissions des niveaux (3F_4 , 3F_3) vers les multiplets 3H_4 et 3H_5 qui ont toutes deux déjà conduit à des émissions laser dans des matrices chlorures. Les fluorescences des matrices $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$ ont ensuite pu être calibrées en section efficace (voir figure VI.2.4) en utilisant les temps de vie radiatifs et les rapports de branchement obtenus par l'analyse de Judd-Ofelt. Pour la matrice $\text{Ti}_3\text{PbBr}_5:\text{Pr}^{3+}$ ces données étant inconnues, nous avons laissé le spectre en unité arbitraire (figure VI.2.4).

Un point intéressant est la valeur élevée de la section efficace d'émission stimulée de la transition (3F_4 , 3F_3) \rightarrow 3H_5 qui laisse présager de bonnes performances laser. Une disparité importante entre les sections efficaces déterminée dans ce travail pour la matrice $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$ et celle déterminée par une procédure de calcul voisine pour le système $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$ est cependant observée [5]. En effet, les sections efficaces que nous avons déterminées apparaissent 5 fois plus faibles, alors qu'un comportement similaire dans ces deux matrices est attendu. L'origine de cette différence provient à notre avis de l'utilisation dans la calibration en section efficace des transitions de $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$ de la valeur du temps de vie du multiplet 3F_3 déduit expérimentalement ($110\text{ }\mu\text{s}$). Cette procédure n'est cependant pas correcte puisque ce temps de vie expérimental est raccourci par les transferts d'énergie et les relaxations multiphonon qui ne sont pas négligeables entre les multiplets 3F_3 et 3H_5 . En comparant leur temps de vie expérimental ($110\text{ }\mu\text{s}$) à notre temps de vie radiatif ($526\text{ }\mu\text{s}$), on retrouve le facteur 5 de différence entre les sections efficaces de ces deux études, indiquant qu'un comportement similaire est bien observé pour ces deux matrices (à un facteur numérique près).

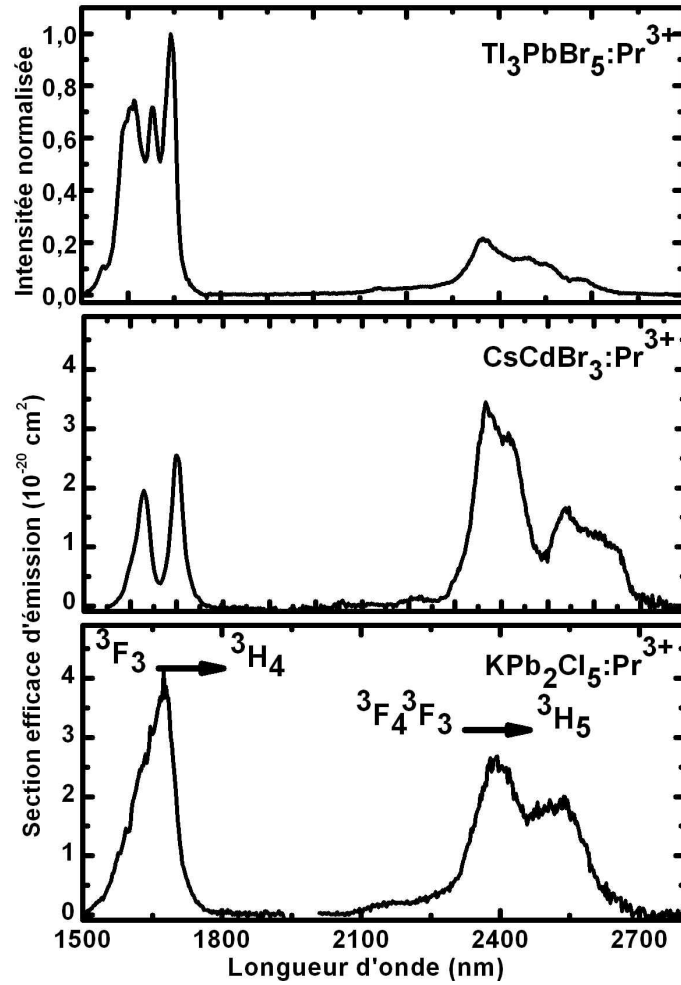


Figure VI.2.4 – Spectres (sections efficaces et intensité normalisée) des émissions infrarouge issues du multiplet ($^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_3$) vers les les multiplets $^3\text{H}_4$ et $^3\text{H}_5$.

2.3 Luminescence visible

Différents spectres d'émission ont été enregistrés dans le domaine visible (figure VI.2.5). Nous ne présenterons ici que ceux obtenus autour de 600 nm. Une nouvelle fois, le spectre de $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ se caractérise plutôt par des raies fines tandis que les spectres de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$ et de $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5:\text{Pr}^{3+}$ se présentent plutôt sous la forme de raies larges. Par ailleurs, la différence d'intensité entre les différentes transitions nous permet de vérifier indirectement la validité de nos analyses de Judd-Ofelt. En effet, le rapport de branchement pour les transitions $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ est trois fois plus élevé dans la matrice $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ que dans la matrice $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$, tandis que les rapports de branchement des transitions $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ restent voisins. On s'attend donc à ce que cette dernière transition soit relativement moins prononcée par rapport à la transition $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ dans la matrice bromure que dans la matrice chlorure. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement puisque, dans le cas de $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$, le spectre est totalement dominé par la transition $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$, tandis que, dans le cas de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$, il est possible de distinguer clairement la transition $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (on

suppose dans notre raisonnement la population de 3P_1 négligeable). Notre analyse de Judd-Ofelt semble à première vue une nouvelle fois validée par cette observation qualitative.

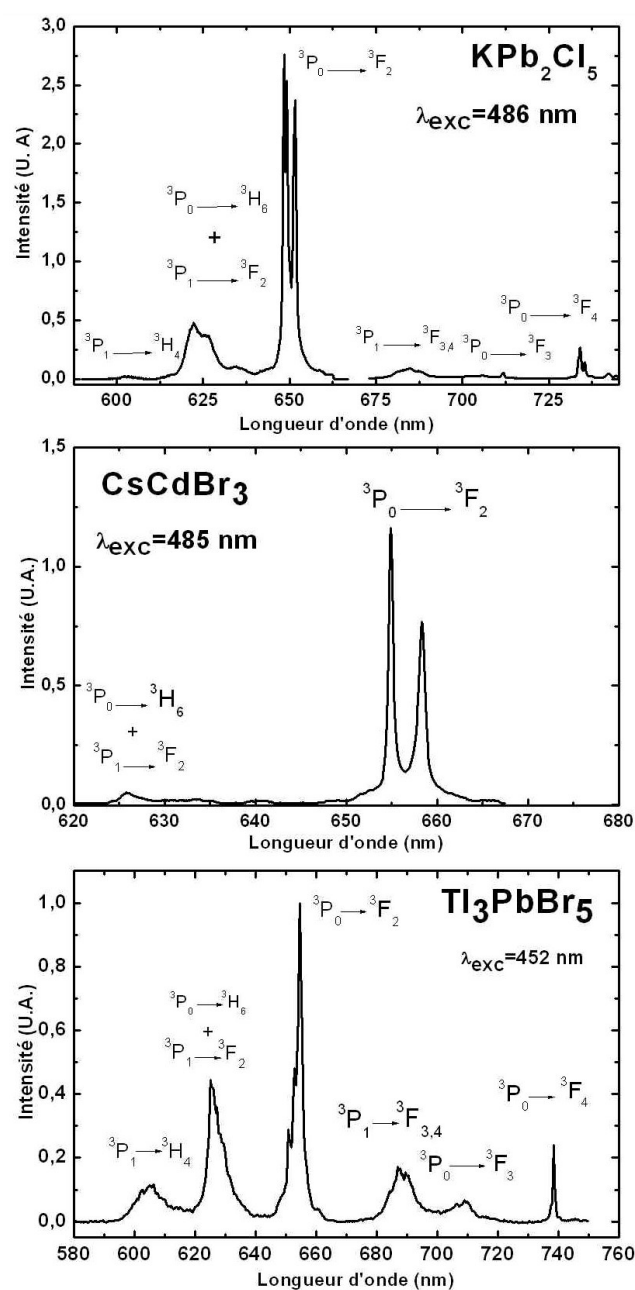


Figure VI.2.5 – Luminescence visible autour de 600 nm des matrices $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Pr}^{3+}$, $\text{CsCdBr}_3 : \text{Pr}^{3+}$ et $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5 : \text{Pr}^{3+}$.

2.4 Dynamiques de fluorescence

Les déclin de fluorescence dans ces différentes matrices ont été enregistrés à l'aide de l'oscillateur paramétrique précédemment décrit. Les intensités maximales des différentes fluorescences ont toutes été normalisées de manière à faciliter la comparaison entre les différents systèmes.

Ces fluorescences sont pour la plupart caractérisées par une décroissance non exponentielle provoquée par la présence de transferts d'énergie ou de relaxations croisées. Pour comparer ces différents matériaux entre eux, nous avons donc déterminé, lorsque cela était possible, les trois constantes suivantes :

- Le temps de vie au temps long τ_{long} dans la partie quasi exponentielle du déclin ;
- Le temps de vie moyen τ_{moy} donné par l'expression $\frac{\int I(t) \cdot t \cdot dt}{\int I(t) \cdot dt}$;
- Le temps de vie effectif τ_{eff} correspondant à la valeur à $1/e = 0,367$ de l'intensité initiale.

Dans le cas d'un déclin exponentiel, ces trois constantes de temps prennent évidemment la même valeur.

L'ensemble des durées de vie mesurées est reporté dans le tableau VI.2.7. Le tableau VI.2.8 regroupe, quant à lui, les temps de vie mesurés dans différents matériaux et trouvés dans la littérature.

Nous allons, dans un premier temps, nous intéresser aux déclin des fluorescences issues du multiplet 3P_0 car il présente un comportement quasi exponentiel pour l'ensemble de nos échantillons, ce qui indique une absence de transfert d'énergie à partir de ce multiplet. Comme nous l'avons déjà discuté, cette valeur constitue donc une bonne référence pour valider nos analyses de Judd-Ofelt.

Un autre point intéressant réside dans les différences de temps de vie des déclin mesurés dans les composés de Tl_3PbBr_5 simplement dopé Pr^{3+} et codopé Ag^+, Pr^{3+} . En effet, le temps de vie de l'échantillon codopé est plus court, ce qui semble indiquer que l'introduction de l'ion Ag^+ induit l'apparition d'un ou plusieurs chemins de relaxation supplémentaires. Par ailleurs, comme le montre la photographie de la figure 2, on observe une modification de la coloration du cristal codopé, lorsqu'on l'excite dans le bleu vers 450 nm. Il passe alors d'une coloration jaune pâle à une couleur plus foncée. Cette modification de coloration est attribuée à une réduction de l'ion Ag^+ en Ag^0 provoquée par un transfert d'énergie entre un ion Ag^+ et la terre rare. Le codopage par un ion Ag^+ ne semble donc pas être à préconiser puisqu'il ne permet pas d'augmenter la concentration en Pr^{3+} et qu'il rend le système photosensible.

La comparaison entre les constantes de temps du multiplet 3P_0 de ces trois matrices simplement dopées par l'ion Pr^{3+} indique par ailleurs que le temps de vie de ce multiplet est plus long dans les matrices bromures que dans les matrices chlorures. Ce résultat attendu pour la pérovskite hexagonale est plus surprenant dans le cas de

Matrice		3H_5	$^3H_6, ^3F_2$	$^3F_3, ^3F_4$	1G_4	1D_2	3P_0
KPC	τ_{long}	4,5	0,950	0,362	0,290	$80 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$
KPC	τ_{eff}			0,065	0,079	$46 \cdot 10^{-3}$	
KPC	τ_{moy}			0,109	0,193	$62 \cdot 10^{-3}$	
KPC	τ_{long}/τ_{eff}			5,56	3,67	1,74	
CCB	τ_{long}	27,5	3,6	1,57	2,74	0,50	$22 \cdot 10^{-3}$
CCB	τ_{eff}			0,260	0,610	$68 \cdot 10^{-3}$	
CCB	τ_{moy}			0,960	1,58	0,250	
CCB	τ_{long}/τ_{eff}			6,04	4,49	7,35	
TPB	τ_{long}	42,2	3,1	0,890	0,580	$90 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$
TPB	τ_{eff}			0,417	0,380	$82 \cdot 10^{-3}$	
TPB	τ_{moy}			0,687	0,530	$86 \cdot 10^{-3}$	
TPB	τ_{long}/τ_{eff}			2,13	1,53	1,1	
TPB Ag	τ_{long}		1,9	0,940	0,589	$88 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
TPB Ag	τ_{eff}			0,574	0,430	$83 \cdot 10^{-3}$	
TPB Ag	τ_{moy}			0,720	0,590	$89 \cdot 10^{-3}$	
TPB Ag	τ_{long}/τ_{eff}			1,63	1,37	1,1	

Tableau VI.2.7 – Temps de vie effectifs, moyens et aux temps longs (en ms) déduits des déclins de fluorescence des différents niveaux émetteurs dans $KPb_2Cl_5 : Pr^{3+}$, $CsCdBr_3 : Pr^{3+}$, $Tl_3PbBr_5 : Pr^{3+}$ et $Tl_3PbBr_5 : Pr^{3+}, Ag^+$.

Matrice	3H_5	$^3H_6, ^3F_2$	$^3F_3, ^3F_4$	1G_4	1D_2	3P_0	Référence
LaCl ₃	22	8	0,2	1,3			[18]
LaCl ₃						$14 \cdot 10^{-3}$	[19]
AgBr		7,7	0,13	0,77		$3 \cdot 10^{-3}$	[21]
AgBr	0,4	0,3					[22]
AgCl	1,1	0,7					[22]
KPC					$70 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$	[27]
KPC			0,995	0,397	$88 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$	[28]
RPC	5	1	0,11				[5]
KPB	26,5	1,5	0,3				[23]
CCB					0,150	$20 \cdot 10^{-3}$	[29]

Tableau VI.2.8 – Temps de vie expérimentaux (en ms) des fluorescences de l'ion Pr^{3+} enregistrées dans différentes matrices chlorures et bromures (KPC = KPb_2Cl_5 , RPC = $RbPb_2Cl_5$, KPB = KPb_2Br_5 et CCB = $CsCdBr_3$).

Tl_3PbBr_5 . En effet, nous avons vu que les transitions intraconfigurationnelles sont des transitions dipolaires électriques forcées, qui sont observées grâce à un mélange de configuration avec les premières configurations excitées, principalement 4f5d. Il est ainsi couramment observé que la probabilité de transition augmente lorsque l'énergie de ces états 4f5d diminue. Or, il a été montré que cette position en énergie dépend,

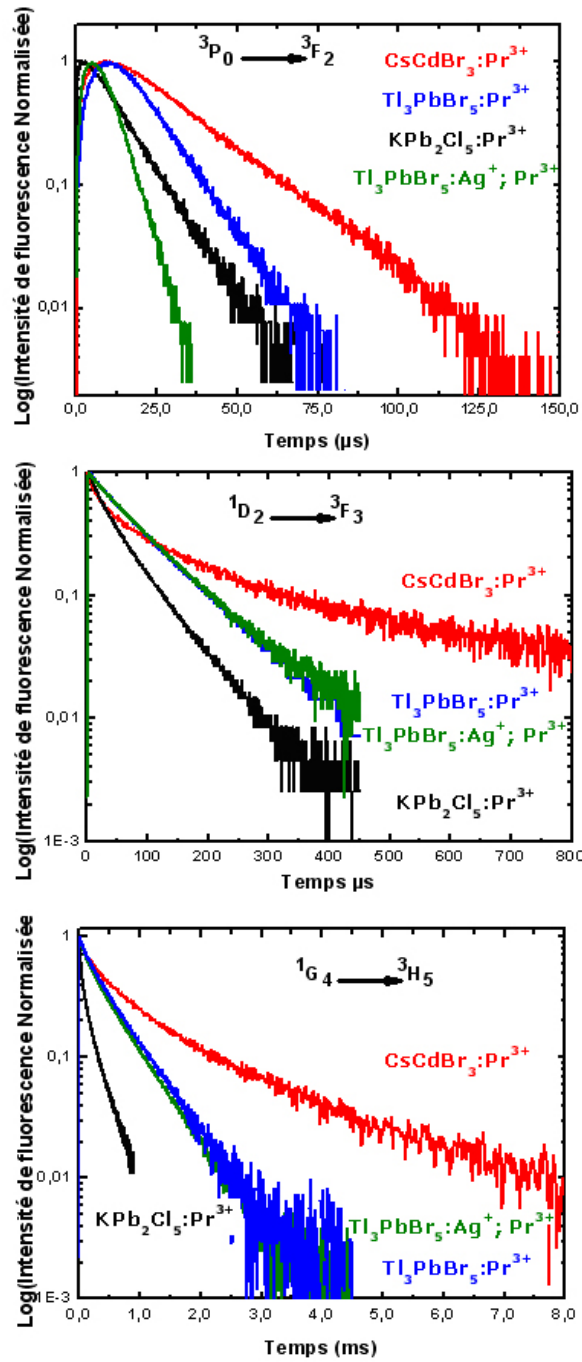


Figure VI.2.6 – Déclins de fluorescence de l'ion Pr^{3+} observés dans les différentes matrices.

entre autres, de la covalence du matériau. En négligeant les autres paramètres (notamment le champ cristallin), on peut donc généralement en conclure que la position en énergie de cette configuration excitée est plus basse chez les cristaux bromures que chez les cristaux chlorures. Pour des systèmes présentant la même symétrie ponctuelle (même distance ligand - TR^{3+}), on s'attend à une diminution du temps de vie à mesure que la covalence augmente. Le site d'insertion présentant la même symétrie dans

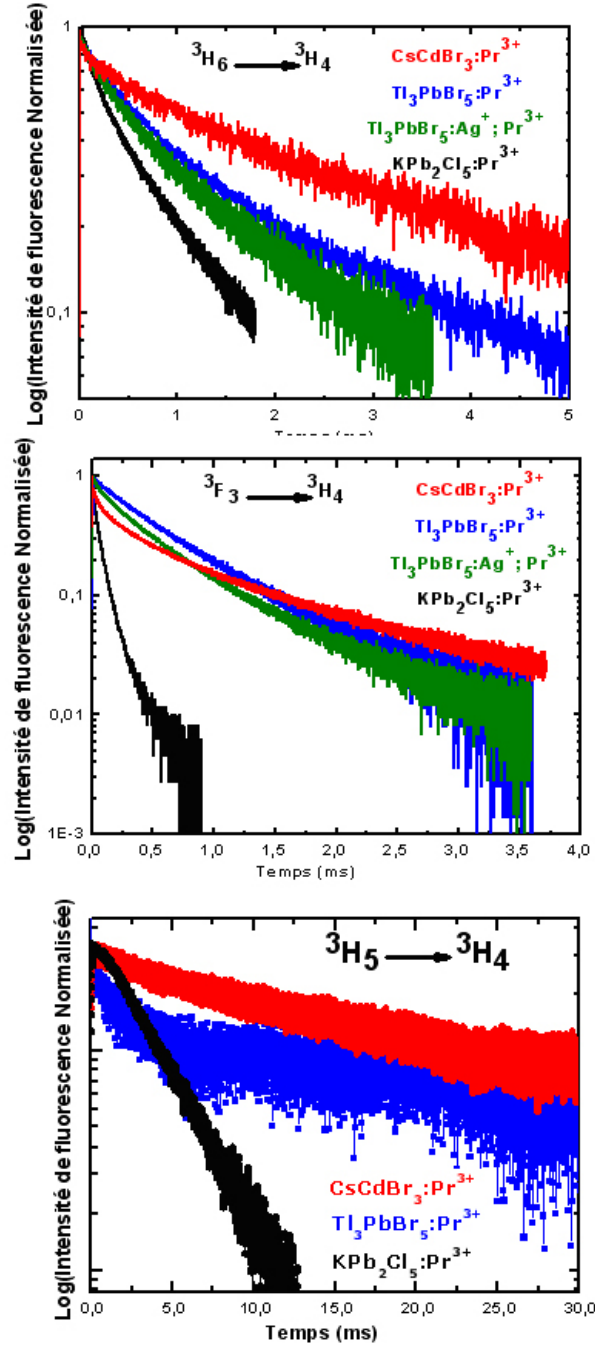


Figure VI.2.7 – Déclins de fluorescence de l'ion Pr^{3+} observés dans les différentes matrices.

les matrices KPb_2Cl_5 et Tl_3PbBr_5 , nous prévoyons un temps de vie plus court dans la matrice bromure (configuration excitée $4f5d$ plus basse en énergie). Ce comportement avait d'ailleurs été observé pour l'ion Er^{3+} dans le chapitre précédent. Dans le cas du Pr^{3+} , cette tendance n'est plus vérifiée, semblant indiquer que d'autres mécanismes doivent être pris en compte, notamment le couplage vibronique.

Nous mentionnions à l’instant l’influence du site d’insertion sur la probabilité d’émission. Ce point est illustré lorsque l’on compare les temps de vie des multiplets du Pr^{3+} insérés dans les cristaux CsCdBr_3 et KPb_2Cl_5 . Dans tous les cas, un temps de vie plus long est observé pour la matrice bromure. Nous attribuons cette différence à la symétrie élevée du site d’insertion de la matrice CsCdBr_3 , proche d’un site centrosymétrique, où tous les composants impairs du champ cristallin, responsables du mélange de configuration sont nuls. Le mélange intra-configurationnel ne s’effectue alors plus que par la composante dynamique du champ cristallin. Il apparaît donc logique que les probabilités de transition soient inférieures dans ce cristal, ce qui conduit à des temps de vie plus importants.

Ces deux raisonnements simplistes ne peuvent être appliqués que pour le temps de vie du multiplet $^3\text{P}_0$, car ils considèrent le système comme isolé et ne prennent donc pas en compte les processus de transfert d’énergie et de relaxation croisée qui modifient considérablement la dynamique de ces systèmes.

Ces processus de transfert d’énergie et de relaxation croisée doivent être pris en compte pour tous les autres multiplets de cet ion puisque les déclins de fluorescence sont caractérisés par un déclin de fluorescence non exponentiel. Ce caractère non exponentiel est clairement identifiable lorsqu’on regarde la différence entre le temps de vie au temps long et le temps de vie effectif (tableau VI.2.7). En effet, le temps de vie effectif dépend fortement du début du déclin. La présence de transfert d’énergie dépeuplant le multiplet étudié raccourcit donc de façon importante ce τ_{eff} tandis qu’il affecte beaucoup moins le temps de vie au temps long.

Les temps de vie expérimentaux mesurés peuvent aussi être comparés à l’aide du tableau VI.2.8 aux temps de vie expérimentaux déterminés dans plusieurs matrices chlorure ou bromure. Il apparaît une disparité importante des temps de vie expérimentaux entre ces cristaux, mais aussi au sein de différents échantillons d’un même cristal. Il semble donc difficile de dégager une tendance générale permettant d’orienter la recherche vers des cristaux de chlorure ou des cristaux de bromure. La comparaison des résultats obtenus sur le cristal KPb_2Cl_5 avec les données de la littérature [27], [28] indique par exemple plusieurs disparités. Ainsi, les constantes de temps obtenues au temps long pour les multiplets $^3\text{P}_0$ et $^1\text{D}_2$ sont cohérentes avec les résultats de Balda et al. [27] tandis que dans nos temps de vie des multiplets $^1\text{G}_4$ et ($^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_4$), trouvés expérimentalement, apparaissent sensiblement plus courts que ceux de l’étude espagnole. Cette différence provient sans doute d’une densité différente d’ions Pr^{3+} dans ces deux échantillons. Cependant, la concentration en ions Pr^{3+} n’étant pas donnée dans leur article [27], nous ne pouvons pas à l’heure actuelle conclure sur cette disparité. Notons toutefois que le même type de variation a été déjà décrit pour l’ion Pr^{3+} dans la matrice LaCl_3 [30].

3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats spectroscopiques préliminaires obtenus sur trois matrices dopées Pr^{3+} . A partir des spectres d'absorption, nous avons réalisé une analyse de Judd-Ofelt pour les matrices KPb_2Cl_5 et CsCdBr_3 , qui nous a permis de déterminer les temps de vies radiatifs indispensables à la calibration en section efficace.

L'ion Pr^{3+} apparaît particulièrement attractif dans la recherche de nouvelles sources laser émettant aux alentours de $5\text{ }\mu\text{m}$. Par exemple, les sections efficaces d'émission de la transition ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ sont élevées, environ deux fois plus importantes que celles de Er^{3+} , et elles sont associées à des temps de vies importants, ce qui est favorable au stockage de l'énergie. En outre, la section efficace de gain de cette transition semble indiquer qu'une importante accordabilité est possible, surtout pour la matrice KPb_2Cl_5 .

Le temps de vie expérimental du multiplet ${}^3\text{H}_5$ est cependant vraisemblablement perturbé par l'existence de transferts d'énergie. Ces derniers compliquent considérablement l'analyse du système et peuvent, comme cela a été observé dans LaCl_3 , modifier sensiblement les temps de vies de tous les multiplets. La présence de tels transferts d'énergie a été identifiée sur nos quatre échantillons par la présence d'un comportement non-exponentiel. Si cela n'apparaît pas étonnant pour la matrice CsCdBr_3 (présence de paires d'ions), cela l'est pour les autres matrices. Par exemple, les deux cristaux Tl_3PbBr_5 sont faiblement dopés en ions Pr^{3+} , ce qui ne les empêche pas de présenter des déclin non-exponentiels. Il semble donc que ces différents transferts d'énergie soient très probables. La compréhension de ces mécanismes nécessite donc une étude approfondie afin de déterminer leur nature et leur rendement. Cette connaissance des mécanismes d'émission/excitation devrait permettre, d'une part, de dégager parmi nos trois matrices le cristal le plus prometteur, ainsi que, d'autre part, déterminer le mécanisme d'excitation le plus efficace. Pour cela, une étude de la variation des propriétés spectroscopiques en fonction de la concentration en ions apparaît indispensable. Une étude basse température pourrait aussi s'avérer utile dans la détermination de l'efficacité des différents transferts d'énergie.

Bibliographie

- [1] S.R. Bowman, J. Ganem, B.J. Feldman, A.W. Kueny "Infrared Laser Characteristics of Praseodymium-doped Lanthanum Trichloride" in IEEE Journal of Quantum Electronics" IEEE J. Quant. Electr. 30 (1994), 2925
- [2] S.R. Bowman, L. B. Shaw, B.J. Feldman, J. Ganem "A 7 μm Praseodymium-Based Solid State Laser", IEEE J. Quant. Electr. 32 (1996), 646
- [3] V. Mehta, D. Gourier "Ytterbium-ion pairs in Yb-CsCdBr₃, ion-ion interaction and the electronic ground state investigated by electronic paramagnetic resonance spectroscopy" Journal de Physique 13 (2001) p 4567
- [4] a) C.M. Kirpatrick, S.R. Bowman, L.B. Shaw, J. Ganem "Cross relaxation and up conversion coefficient of the mid infrared transitions of Pr³⁺:LaCl₃ J. Appl. Phys. 82 (1997) p 2759
 b) J. Ganem, S.R. Bowman, B.J. Feldman "Excited State Dynamics of Pr³⁺:LaCl₃" J. of Lumin. 58 (1994) p 298
- [5] A.G. Okhrimchuk, L. N. Butvina, E.M. Dianov, N.V. Lichkova, V.N. Zagoronedv, A.V. Shectakov "New transition laser in a Pr³⁺:RbPb₂Cl₅ crystal in the 2,3-2,5 range", Quant. Elect. 36 (2006) p 44
- [6] a) V.G. Shcherbitsky, S. Girard, M. Fromager, R. Moncorgé, N.V. Kuleshov, V.I. Levchenko, V.N. Yakimovich, B. Ferrand "Accurate method for the measurement of absorption cross section of solid state saturable absorber", Appl. Phys. B 74 (2002) p 367
 b) V.L. Kalaschnikov, V.G. Shcherbitsky, N.V. Kuleshov, S. Girard, R. Moncorgé "Pulse energy optimisation of passively Q-switched flash-lamp pumped Er:glass laser", Appl. Phys. B 75 (2002) p 367
- [7] C. Varona, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie "Recherche, croissance cristalline et caractérisation de nouveaux matériaux pour microlasers bleu et infra rouge" (2006)
- [8] M.F. Joubert "Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials" Opt. Mater. 11 (1999) p 181
- [9] J. S. Chivian et W.E Case "The Photon avalanche: A new phenomenon in Pr³⁺ based infrared quantum counter" Apl. Phys. Lett. 35 (1979) p 124
- [10] A.G. Bluiett, E. Pinkney, E.E Brown, U. Hommerich, P. Amedzake, S.B. Trivedi, J.M. Zavada "Energy transfer processes in doubly doped Yb,Pr:KPb₂Cl₅ for mid infrared laser" Mater. Sc. and Eng. sous presse
- [11] E. Osiac, E. Heuman, G. Hubert, S. Kuck, E. Sani, A. Toncelli, M. Tonelli "Orange and red upconversion laser pumped by an avalanche mechanism in Pr³⁺, Yb³⁺:BaY₂F₈" Appl. Phys. Lett. 82 (2003), 3832

- [12] Ph. Goldner, O. Guillot Noel, G. Dantelle, M. Mortier, T. H. My, F. Bretenaker " Orange avalanche upconversion for high-resolution laser spectroscopy" Eur. Phys. J. Appl. Phys. 37 (2007) p 161
- [13] M.J. Weber" Spontaneous emissions probabilities and quantum efficiencies for exxcited states of Pr^{3+} in LaF_3 J. Chem. Phys. 48 (1968), 4774
- [14] B.E. Bowlby et B. Di Bartolo " Applications of the Judd-Ofelt theory to the praseodymium ion in laser solids" J. of Lumin. 100 (2002) p 131
- [15] B.R. Judd "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions", Phys. Rev. 127 (1962) p 750
- [16] G.S. Ofelt "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions", J. Chem. Phys. 37 (1962) p 511
- [17] Ph. Goldner, F. Auzel "Application of standard and modified Judd-Ofelt theories to a praseodyum-doped fluorozirconate glass" J. Appl. Phys. 79 (1996) p 7972
- [18] L.B. Shaw, S.R Bowman, B.J. Feldman, J. Ganem " radiative and multiphonon relaxation of the mid infrared transition of $\text{Pr}^{3+}:\text{LaCl}_3$ " IEEE J. Quant. Electr. 32 (1996), 2166
- [19] K.R German, A. Kiel " Radiative and nonradiative transition of Pr^{3+} in trichloride and tribromide host" Phys Rev B 11 (1975) p 2 436
- [20] F. Liégard, J. Doualan, R. Moncorgé, M. Bettinelli " Nd^{3+} - Yb^{3+} energy transfer in a codoped mestaphosphate glass as a model for Yb^{3+} operation around 980 nm" Appl. Phys. B 80 (2005) p 985
- [21] L. Nagli, A. German, A. Katzir " Spectroscopic studies of Pr^{3+} ions in silver halde crystals" Appl. Opt. 39 (2000) p 5070
- [22] L. Nagli, O. Gayer, A. Katzir "Middle infrared luminescence of praseodyum in silver halide crystals and fibers" Opt. Lett. 30 (2006) p 1831
- [23] U. Hommerich, E. Brown, P. Amedzake, S. B. Trivedi, J. M. Zavada " Mid infrared emissions properties of Pr^{3+} doped KPb_2Br_5 " JAP 100 (2006) p 113 507
- [24] M.N Popova, E.P. Chukalina, B.Z. Malkin, A.I. Iskhakova, E. Antic-Fidancev, P. Porcher, J.P. Chaminade " High Resolution absorption spectra, crystal field levels, and relaxation processes in $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ ", Phys. Rev. B 63 (2001) p 075 103
- [25] M. Mélot, Thèse de doctorat de l'Université de Caen "Matériaux Organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt : cas du polyéthylène et des molécules de cyclohexane isolées et en matrice" (Octobre 2003)
- [26] S. A. Payne, L. L. Chase, L.K. Smith , W.L. Kway, W.F. Krupke " Infrared cross section measurments for cristals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} and Ho^{3+} " J. of Quant. Electr. 28 (1992) p 2019
- [27] R. Balda, J. Fernandez, A. Mendioroz, M. Voda, M. Al-Saleh "Infrared to visible upconversion in Pr^{3+} -doped KPb_2Cl_5 crystal" Opt. Mater. 24 (2003)p 91
- [28] R. Balda, J. Fernandez, A. Mendioroz, M. Voda, M. Al-Saleh "Infrared-to-visible upconversion processes in $\text{Pr}^{3+}\text{Yb}^{3+}$ -codoped KPb_2Cl_5 , Phys. Rev. B 68 (2003)p 165 101

- [29] K. M. Murdoch "Energy-transfer processes between Tm^{3+} and Pr^{3+} Ions in CsCdBr_3 " Phys. Rev. B 54 (1996) p 4 589
- [30] C.M. Kirpatrick, S.R. Bowman, L.B. Shaw " Cross relaxation and up conversion coefficient of the mid infrared transitions of $\text{Pr}^{3+}:\text{LaCl}_3$ J. Appl. Phys. 82 (1997) p 2759

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de différents matériaux chlorures et bromures, dopés par des ions de terres rares en vue de l'élaboration de sources lasers solides émettant dans l'infrarouge moyen.

Dans un premier temps, nous avons développé un protocole expérimental permettant l'obtention de cristaux purs ou dopés de dimension centimétrique. Au cours de ce travail nous avons par ailleurs pu démontrer que les difficultés de croissance couramment décrites dans la littérature ne peuvent pas être attribuées aux transitions de phase des trois composés étudiés. L'origine de ces difficultés doit être attribuée aux coefficients de dilatation thermique importants et aux impuretés carbonées inhérentes aux poudres commerciales de chlorure et bromure de plomb.

Au cours de cette thèse nous avons découvert que le cristal de Tl_3PbBr_5 , très peu étudié jusqu'ici, apparaît être un candidat possible pour la réalisation d'un laser à solide dans l'infrarouge moyen. En effet, ce bromure non hygroscopique et à fusion congruente présente un domaine de transparence très étendu ainsi qu'une énergie de vibration du réseau maximale de 138 cm^{-1} . En outre, ce composé cristallise dans le groupe d'espace non centrosymétrique orthorhombique $\text{P}2_12_12_1$ ce qui lui confère de possibles applications en optique non linéaire puisque son coefficient non linéaire effectif d_{eff} apparaît d'après des mesures sur poudre du même ordre de grandeur que celui de KDP.

Durant cette thèse, nous avons pu remarquer, ceci en accord avec la littérature, que la quantité d'ions de terre rare pouvant être incorporée au sein des cristaux de KPb_2Cl_5 ou de Tl_3PbBr_5 était modérée. Il a ainsi été observé par exemple dans le cas de la matrice $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$, une détérioration sensible de la qualité cristalline lorsque la concentration en Er^{3+} atteignait des valeurs de l'ordre de 2% molaire. Cette grande sensibilité vis à vis du dopant apparaît pour l'application recherchée être un facteur clef, et il semble qu'un compromis doit être trouvé entre qualité cristalline optimale et quantité de dopants insérés dans la matrice. Nous supposons que cette limite de solubilité des ions de terre rare provient de la nature hétérovalente de la substitution. En effet, dans les chlorures ou bromures mixtes de type $\text{A}_a\text{B}_b\text{X}_c$ où A représente un cation monovalent, B un cation divalent et X un anion chlore ou brome, l'insertion de l'ion de terre rare trivalent s'accompagne (pour des raisons d'électroneutralité) de la formation d'une lacune qui pourrait limiter sa solubilité au sein de la matrice. Un modèle basé sur des arguments de thermodynamique et sur la structure cristalline laisse penser qu'un codopage avec un ion judicieusement choisi pourrait augmenter la solubilité en ions de terre rare. Pour déterminer la solution la mieux adaptée il est cependant nécessaire de déterminer de manière précise la nature du défaut créé.

Pour cela des mesures de Résonance Paramagnétique Electronique¹ (RPE) ont été récemment réalisées et sont en cours d'analyse.

Une première tentative de codopage utilisant AgBr comme codopant a néanmoins déjà été entreprise sur la matrice $\text{Ti}_3\text{PbBr}_5 : \text{Pr}^{3+}$. Les conclusions de ce codopage semblent indiquer que ce codopage n'est pas une solution adaptée puisque la quantité d'ions terres rares insérés (Pr^{3+}) s'avère plus faible que dans le cas d'un simple dopage. En outre, une large étude portant sur la matrice KPb_2Cl_5 a été entreprise pour déterminer le coefficient de ségrégation et la quantité maximale d'ions de terres rares inserrables dans cette matrice. Cette étude basée sur l'expérimentation devrait nous permettre de continuer l'optimisation des conditions de synthèse. Enfin, il nous semble que la compréhension de ces taux d'insertion modérés nécessite une modélisation théorique de la stabilité des différents défauts et des contraintes qui accompagnent leurs formations.

L'étude spectroscopique de ces deux matrices dopées Er^{3+} nous a permis de déterminer que ces matrices présentaient des sections efficaces d'absorption larges, donc bien adaptées au pompage diode. En outre, nous avons pu vérifier que les temps de vie des différents multiplets de l'ion Er^{3+} étaient longs, favorables au stockage de l'énergie. Ces caractérisations ont ensuite pu être mises à profit dans l'estimation des sections efficaces d'émission stimulée, et dans le cas de $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Er}^{3+}$, de la section efficace de gain de la transitions laser. La conclusion de cette analyse spectroscopique est que les sections efficaces d'émission sont modérées dans ces matériaux, cette limitation étant en partie compensée par les longs temps de vie du multiplet émetteur permettant des durées de pompage importantes.

Le faible gain de ce système laser basé sur l'ion Er^{3+} nous a alors conduit à étudier les pertes et plus particulièrement, puisqu'elles étaient visibles à l'oeil nu, les pertes par up-conversion. Pour cela, nous avons déterminé les sections efficaces d'absorption dans les états excités au moyen de mesures résolues en temps. A partir de ces sections efficaces il a ensuite été possible de déterminer les microparamètres d'un grand nombre de transferts. Les valeurs ainsi obtenues de l'ordre de $10^{-40} \text{ cm}^2\text{nm}$ apparaissent modérées. Une modélisation portant sur la matrice $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Er}^{3+}$ semble indiquer que l'influence de ces pertes est négligeable sur l'inversion de population du système.

Enfin, nous avons réalisé une modélisation du comportement temporel du laser $\text{KPb}_2\text{Cl}_5 : \text{Er}^{3+}$. Il est apparu que ce laser fonctionne en régime relaxé selon deux modes différents en fonction de la nature du pompage. Ainsi, un pompage réalisé avec une impulsion brève aboutit à quelques impulsions présentant des puissances crêtes importantes, tandis qu'un pompage quasi-continu conduit à un fonctionnement relaxé caractérisé par une série d'impulsions amorties. En outre, cette modélisation semble indiquer qu'on pourrait tirer avantage des longs temps de vie de ce matériau en insérant dans la cavité un modulateur temporel de gain comme un absorbant saturable. Par ailleurs, nous avons envisagé la possibilité d'utiliser deux impulsions

¹Ces mesures ont été réalisées à l'Ecole de Chimie de Paris (ENSCP) avec la collaboration de O. Guillot-Noël.

laser de longueurs d'onde différentes décalées temporellement afin de favoriser le gain et de tendre vers un régime quasi-continu. Les résultats de la modélisation indiquent que ce système de double pompage permettrait d'augmenter la puissance crête des impulsions lasers. L'augmentation attendue est cependant modeste et l'on peut se demander si un dispositif aussi complexe présente un réel intérêt. A ce stade de l'étude seule l'expérimentation pourra conclure sur le réel bénéfice d'un tel dispositif.

Nous nous sommes aussi intéressés aux propriétés de l'ion Pr^{3+} dans différentes matrices chlorures et bromures. Cette étude spectroscopique préliminaire a révélé que cet ion présente plusieurs transitions prometteuses autour de $5\ \mu\text{m}$. Par ailleurs, les mesures de dynamiques de fluorescence ont permis de mettre en évidence l'existence de transferts d'énergie même sur des échantillons faiblement dopés. Il apparaît désormais primordial d'identifier ces différents transferts afin d'estimer les transitions les plus prometteuses et les modes de pompage associés les plus efficaces.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Dans un premier temps il apparaît primordial de réaliser des tests laser sur les systèmes $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ et $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$ afin de pouvoir estimer plus précisément le mode de fonctionnement et les limitations de ces deux lasers. Notons que des tests lasers devraient être réalisés prochainement au laboratoire sur le cristal $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$.

Il apparaît par ailleurs indispensable de poursuivre les efforts entrepris sur la cristallogénèse de ce type de composés. En outre, la possibilité d'un dopage plus important faciliterait un fonctionnement en pompage diode et ouvrirait la possibilité de codopage entre ions de terre rare. De ce point de vue, il semble intéressant d'envisager la croissance de couches minces connues pour accepter des taux de dopage plus importants.

Enfin, d'autres ions de terre rare comme l'ion Nd^{3+} apparaissent également des candidats prometteurs pour une émission autour de $5\ \mu\text{m}$. Cet ion présente cependant, comme dans le cas du Pr^{3+} , de nombreux transferts d'énergie qui semblent à première vue néfastes à une émission laser. Il serait intéressant de tester sur ces deux systèmes les effets d'un fonctionnement en cascade. Cette technique initiée et développée par A. A. Kaminskii consiste à faire laser le milieu à gain sur plusieurs transitions lasers dans la même cavité. Par ce biais, il est ainsi possible de favoriser les inversions de populations en concentrant la population dans le niveau émetteur de la deuxième transition laser. Par ailleurs, ce processus s'accompagne d'un raccourcissement du temps d'établissement de la première impulsion laser. De ce point de vue ce type de système apparaît donc intéressant :

- pour les systèmes présentant de faibles sections efficaces d'absorption ;
- pour des systèmes présentant de fortes probabilités de relaxation croisée rendant difficile l'inversion de population (du Nd^{3+} ou Pr^{3+}).

Croissance et caractérisation de chlorures et bromures monocristallins dopés par des ions de terres rares pour l'amplification optique dans l'infrarouge moyen

Ce travail concerne l'étude de matériaux monocristallins à basses énergies de phonons, dopés par des ions de terres rares pour la réalisation de lasers solides pompés par diodes et émettant dans l'infrarouge moyen. Pour cela des cristaux purs et dopés (Er^{3+} ou Pr^{3+}) de KPb_2Cl_5 et Tl_3PbX_5 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) ont été élaborés par la méthode de Bridgman-Stockbarger. Ces matrices non hygroscopiques et à fusion congruente présentent des transitions de phase lors du refroidissement qui ne limitent cependant en rien l'élaboration de cristaux de taille centimétrique. L'étude spectroscopique des matériaux dopés par l'ion Er^{3+} a été effectuée à haute comme à basse température. Il a ainsi été possible de mettre en évidence que ces systèmes présentent des temps de vie de fluorescence et des sections efficaces de gain favorables à une émission laser autour de $4,5 \mu\text{m}$. Il a été également démontré que les processus d'"up-conversion" par absorption dans les états excités des ions Er^{3+} à la longueur d'onde de pompage optique comme les processus de transferts d'énergies entre les ions n'entraînent pas de pertes optiques significatives pour le système laser. Les paramètres ainsi obtenus ont alors été utilisés pour construire un modèle et simuler le fonctionnement de ce système laser en présence d'un pompage par diodes à 800 nm. L'étude spectroscopique de l'ion Pr^{3+} dans différents matériaux a enfin permis de mettre en évidence des sections efficaces d'émission élevées associées à des temps de vie importants favorables cette fois à une émission laser autour de $5 \mu\text{m}$.

Crystal Growth and Spectroscopic characterization of chloride and bromide single crystals doped with rare earth ions for the mid infrared amplification

This work is devoted to the study of low phonon energy crystals doped with rare earth ions for the realisation of diode-pumped solid state laser sources emitting in the middle infrared. For that purpose, pure and (Er^{3+} ou Pr^{3+}) doped single crystals of KPb_2Cl_5 and Tl_3PbX_5 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) have been elaborated by using the Bridgman-Stockbarger method. These non-hygroscopic and congruent-melting materials have been found to exhibit phase transitions during the cooling process but which do not limit the elaboration of centimeter-size single crystals. The spectroscopic study of the Er^{3+} doped compounds has been performed both at high and low temperatures. It thus appears that these systems present long fluorescence lifetimes and relatively large gain cross sections favorable for a laser emission around $4.5 \mu\text{m}$. It has been demonstrated further that the up-conversion processes resulting from excited-state absorptions of the Er^{3+} ions around the pumping wavelength as well as the energy transfer processes between the Er^{3+} ions do not lead to significant optical losses for the laser system. The derived parameters then have been used to build a model and simulate the laser operation of the system following diode pumping around 800nm. In the end, the spectroscopic study of the Pr^{3+} ion in various materials has allowed us to evidence large emission cross sections associated with long fluorescence lifetimes, now favorable to a laser emission around $5 \mu\text{m}$.

Mots clefs : Chlorures, Croissance cristalline, Bromure, Laser à solide, Spectroscopie, infrarouge moyen, terre rare, transfert d'énergie

Discipline : Chimie des Matériaux

Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP)
6, boulevard du maréchal Juin 14050 Caen Cedex 04 France
Equipe Matériaux et Instrumentation Laser <http://cimap.ensicaen.fr>